Beiträge zur Farbmessung in der Zuckerindustrie

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Hermann Hirschmüller

aus Berlin-Tempelhof

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1938

Tag der Promotion: 10. Juni 1938

Emil Dreyer's Buchdruckerei, Berlin SW 68

N 24

Referenten: Prof. Dr. E. Landt
Prof. Dr. P. Günther

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht.

I. Teil

Seite

Stand der Farbmessung in der Zuckerindustrie 4

Entwicklung eines neuen Spektralkolorimeters 9

1. Registrierorgan 9
2. Anzeigevorrichtung 11
3. Meßmethode 13
4. Tröge 18
5. Lichtquelle 18
6. Strahlenführung 22
7. Konstruktive Gestaltung 25

II. Teil

Fehlerdiskussion 26

1. Fehler des Galvanometers und der Skala 26
2. Fehler der Photozelle 27
3. Fehler der Lampe 29
4. Fehler der Farbfilter 30
5. Fehler des Strahlenganges 30
6. Durch Meßobjekte bedingte Fehler 31
7. Gesamtgenauigkeit 32
   a) Zufällige Fehler 32
   b) Systematische Fehler 35
   c) Praktische Prüfung 36

Farbmessungen an Zuckerprodukten 38

1. Herstellung der Lösungen 38
   a) Trübe Lösungen 40
   b) Klare Lösungen 40
2. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration 43
3. Einfluß der Temperatur 44
4. Einfluß des Alters 44
5. Einfluß der Saccharosekonzentration 45
6. Anwendbarkeit des Beerschen Gesetzes 46
7. Berechnung der Resultate 51
8. Experimentelle Daten an Rohzuckern 51
9. Anwendbarkeit der Spektraluntersuchung in der Zuckerindustrie 55

I. Teil.

Stand der Farbmessung in der Zuckerindustrie [1]).

Der Farbmessung kommt in der Zuckerfabrikation große Bedeutung zu zur Erforschung von Vorgängen, die sich in einer Farbänderung äußern, zur laufenden Fabrikationskontrolle, zur Prüfung von Entfärbungskohlen, zur Bewertung von Roh- und Verbrauchszuckerprodukten usw.

Der erste in der Zuckerindustrie verwendete Farbmesser für Entfärbungsmessungen ist das Greinersche Decolorimeter, welches (ähnlich den bekannten Dubosq-Kolorimetern) zwei Tröge veränderlicher Schicht enthält, die zwei zu vergleichende Lösungen aufnehmen. In einen Trog füllt man die Rohzuckerlösung, in den anderen die gleiche, aber durch Knochenkohle filtrierte Lösung und drückt die Entfärbungskraft des Kohlefilters als Verhältnis der Schichtdicken aus, die man einstellen muß, um gleiche Helligkeit im Gesichtsfeld zu erreichen [2]). Aus diesem Decolorimeter entwickelte K. Stammer [3]) 1861 sein Chromoskop, das im Aufbau dem Decolorimeter ähnlich ist, aber nicht nur relative Entfärbungen, sondern auch Farbmengen messen kann, indem in das eine Gefäß die zu messende Lösung, in das andere eine Standardlösung (sogenannte Ulminlösung) gefüllt wird, die man durch Karamelisieren von invertiertem Zucker nach Stammers Rezept herstellt. Da sich diese Lösung nicht reproduzierbar herstellen läßt, muß sie durch Vergleich mit einem Normalfarbglase (Stammerglas) eingestellt werden. Der Stammerapparat ist inzwischen in verschiedener Weise verändert worden. Statt der Ulminlösung wurden andere reproduzierbarere Lösungen ver-

[1]) Honig und Bogtstra, Arch. Suikerind. Nederl. Indië, 1928 III S. 1; Honig und Thomson, Proefstation Java Suikerind. Mededeelingen 1930 S. 1.

[2]) Ventzke, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **10** (1860) S. 381; ebenda **11** (1861) S. 495.

[3]) Stammer, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **11** (1861) S. 41; Polytechn. Journ. **159** (1861) S. 341.

wendet, die zum Teil Mineralsalzmischungen enthalten [4]), welche im Farbton Zuckerlösungen ungefähr entsprechen. Weit größere Verbreitung aber haben Stammerapparate, die überhaupt keine Vergleichslösung brauchen und keinen Trog dafür enthalten, sondern statt dessen nur das Normalfarbglas (bestehend aus zwei $^1/_2$ n-Gläsern), mit dem direkt verglichen wird. Ferner wurde die optische und mechanische Ausrüstung weiter entwickelt [5]) und eine einheitliche Ausdrucksweise für die Resultate erreicht *). Die Schichthöhe h in mm, bei der die Absorption der Lösung gleich der der zwei $^1/_2$ n-Stammergläser ist, kann an einer Skala des Instruments abgelesen werden. Daraus und aus dem Gehalt der Lösung an Trockensubstanz (Bx) und ihrem spezifischen Gewicht (s) errechnet sich der Stammergrad [6]).

$$^0\mathrm{St} = \frac{100}{\mathrm{Bx} \cdot \mathrm{s}} \cdot \frac{100}{\mathrm{h}}.$$

Der erste Faktor dieses Produktes ist vorhanden, um (unter Anwendung des Beer schen Verdünnungsgesetzes [Extinktionsmodul m = Volumenkonzentration c . Extinktionskoeffizient ε]) auf gleiche Konzentration, nämlich 1 g Trockensubstanz in 1 cm³ Lösung zu beziehen. Statt der Höhe h in mm soll in folgendem, wie sonst in der Optik üblich **), die Dicke d in cm verwendet werden; die Stammerformel heißt also

$$^0\mathrm{St} = \frac{1000}{\mathrm{Bx} \cdot \mathrm{s} \cdot \mathrm{d}}.$$

Einen weiteren Fortschritt bedeutet die Umrechnung des Stammerresultats in spezielle Extinktionskoeffizienten, die bei Kenntnis der Ex-

[4]) Ambler u. Byall, Ind. Engin. Chem. Anal. Ed. **3** (1931) S. 135; Balch, Ind. Engin. Chem. **22** (1930) S. 255; Ehrlich, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **59** (1909) S. 746; Koydl, Oesterr.-Ungar. Ztschr. Zuckerind. **45** (1916) S. 123; Mirčev, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **62** (1937) S. 97; Ritchie, Ind. Engin. Chem. **19** (1927) S. 1289; Šandera, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **57** (1932/33) S. 44; Šandera u. Mirčev, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **62** (1937/38) S. 205; Tödt, Dtsch. Zuckerind. **49** (1924) S. 1319.

[5]) Brieghel-Müller, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **61** (1936/37) S. 197; v. Sázawský, ebenda **53** (1928/29) S. 147; Spengler u. Landt, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **81** (1931) S. 13.

*) Definition des Stammergrades: Eine Lösung von 1 g Trockensubstanz in 1 cm³ besitzt 1 Stammergrad, wenn h = 100 mm.

[6]) Hamous, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **46** (1921/22) S. 686.

**) In der vorliegenden Arbeit sind nach Möglichkeit die vom Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen (AEF) vorgeschlagenen Bezeichnungen gewählt. ε und c beziehen sich nach dieser Nomenklatur eigentlich auf molare Konzentrationen. Im folgenden sind aber stets c für g Trockensubstanz in 1 cm³ und ε für 1 g Trockensubstanz in 1 cm³ gebraucht.

tinktionen der Stammergläser leicht möglich ist[7]). Das Resultat ist für alle Wellenlängen richtig, wenn sich der Farbton der Zuckerlösung von dem des Stammerglases nicht unterscheidet. Wenn sich aber der Farbton der Zuckerlösung von dem des Stammerglases unterscheidet, was fast immer der Fall ist, muß der Stammerapparat mit monochromatischen Lichtquellen betrieben werden, um genaue Extinktionsmessungen zu ermöglichen. Bei der Einstellung auf gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes, also auf gleiche Absorption von Stammergläsern und Lösung, ist

$$-\log \delta_{\lambda\ \mathrm{Glas}} = m_\lambda \cdot d_\lambda ,$$

worin $-\log \delta_{\lambda\ \mathrm{Glas}}$ die bekannte Extinktion der Stammergläser bei der Wellenlänge λ ist, m_λ der gesuchte Extinktionsmodul der Lösung und d_λ die Schichtdicke, die man bei dieser Wellenlänge eingestellt hat. Die Verbindung dieses Ausdrucks mit der Stammerformel gibt

$${}^0\mathrm{St}_\lambda = \frac{1000}{\mathrm{Bx} \cdot \mathrm{s}} \cdot \frac{m_\lambda}{-\log \delta_{\lambda\ \mathrm{Glas}}},$$

womit die prinzipielle Beziehung zwischen Extinktionskoeffizient ε (= m/c) und Stammergrad feststeht. $-\log \delta_{\lambda\ \mathrm{Glas}}$ wurde für drei Wellenlängen mit dem nachher beschriebenen neu entwickelten Kolorimeter durch Messung einer Anzahl von nicht immer ganz gleichen Stammergläsern festgestellt zu 1,00 für 436 mμ, 0,248 für 546 mμ, 0,182 für 578 mμ im Mittel. Die von anderen Autoren für andere Gläser gefundenen Zahlen sind ähnlich[8]). Da die Extinktion des Stammerglases bei 436 mμ = 1,00 ist, ist bei dieser Wellenlänge der Stammergrad gleich dem zehnfachen Extinktionskoeffizienten.

Weil ε nur der Extinktionskoeffizient der Farbmoleküle selbst sein soll, besteht die Voraussetzung, daß die durch Lösungsmittel und Küvette verursachte Lichtabsorption eliminiert wird. Das erreicht man, wenn der Vergleichsstrahlengang ebenfalls ein Tauchgefäß enthält, welches auf gleiche Schichtdicke eingestellt ist und eine reine Zuckerlösung von der Konzentration der Meßlösung enthält, wie es z. B. beim Kolorimeter nach O. Spengler und E. Landt[9]) und beim Duboscq-Kolorimeter von

---

[7]) Hoffmann, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **76** (1926) S. 153; Brieghel-Müller, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **55** (1930/31) S. 403; Landt u. Hirschmüller, Dtsch. Zuckerind. **62** (1937) S. 531, 898, 605 u. 987.

[8]) Brieghel-Müller, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **55** (1930/31) S. 403.

[9]) Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **81** (1931) S. 13.

Hellige[10]) der Fall ist. Beim normalen Stammerapparat ist aber nur eine Kanne vorhanden, und die Umrechnungsformel muß dann entsprechend dem Reflexionsverlust r_1 und r_2 an den beiden Grenzflächen Luft-Glas und dem Extinktionsmodul m_0 des Lösungsmittels korrigiert werden. Die korrigierte Formel heißt also

$$^0St_\lambda = \frac{1000}{Bx \cdot s} \cdot \frac{m_\lambda + m_{0\lambda}}{-\log \delta_{\lambda\,Glas} + [2 \log (1-r_1) + 2 \log (1-r_2)]_\lambda}.$$

Die Größen $m_{0\lambda}$ und $R_\lambda = [2 \log (1-r_1) + 2 \log (1-r_2)]_\lambda$ wurden mit dem nachher beschriebenen neuen Kolorimeter durch Messung von bester 60%iger Raffinadelösung als Beispiel in zwei Glasküvetten von verschiedener Schichtdicke ermittelt:

$$m_{0\,436} = 0{,}006; \qquad R_{436} = -0{,}047;$$
$$m_{0\,546} = 0{,}005; \qquad R_{546} = -0{,}039;$$
$$m_{0\,578} = 0{,}004; \qquad R_{578} = -0{,}041.$$

Ein Beispiel für die Größe des Fehlers und die Möglichkeit zu grundsätzlichen Trugschlüssen, die durch Vernachlässigung dieser Korrektion entstehen, haben E. Landt und Verf. in einer besonderen Arbeit ausgeführt[11]).

Die größten Fehler des Stammerapparates in der gebräuchlichen Form liegen aber in der Schwierigkeit, die Gläser genügend reproduzierbar herzustellen[12]), und darin, daß eine genaue Einstellung nicht möglich ist, wenn der Farbton der Zuckerlösung von dem des Glases abweicht. Letzterer Uebelstand wird durch die Verwendung monochromatischen Lichtes beseitigt. Ebenso wird durch monochromatisches Licht ermöglicht, neben der Farbmenge den Farbton zu bestimmen.

Eine andere gebräuchliche Art der Farbuntersuchung besteht darin, daß man die festen Zucker mit einer normalisierten Typenreihe von verschieden gefärbten Zuckern vergleicht[13]). Außerdem dienten zur Messung fester Produkte das Kugelphotometer der Firma Zeiss (H. Buse)[14])

---

[10]) Landt u. Hirschmüller, Dtsch. Zuckerind. **62** (1937) S. 898.

[11]) Dtsch. Zuckerind. **62** (1937) S. 531.

[12]) Brieghel-Müller, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **60** (1935/36) S. 435; Strelkow, Sow. Sachar. 8 (1929) S. 381; Tödt, Dtsch. Zuckerind. **49** (1924) S. 1319; Vasatko u. Maštalíř, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **60** (1935/36) S. 353.

[13]) Spengler u. Zablinsky, Ztschr. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. Techn. T. **87** (1937) S. 461.

[14]) Ztrbl. Zuckerind. **41** (1932) S. 290.

und eine besondere Anordnung von J. C. Keane und B. A. Brice[15]). J. Dědek[16]) verglich feste Rohzucker in der Durchsicht mit einer Typenreihe. Normalerweise werden aber Lösungen gemessen. Außer dem Stammerapparat können dazu eine große Anzahl ganz verschiedenartiger Kolorimeter verwendet werden, auf die nicht näher eingegangen werden soll.

Man kann sagen, daß für die Zwecke der Zuckerindustrie jedes im absoluten Maßsystem messende Photometer verwendbar ist, wenn auch nicht immer sonderlich geeignet. Zu den letzteren gehören z. B. Spektralphotometer, deren Bedienung zeitraubend und umständlich ist oder deren hoher Herstellungspreis einer allgemeinen Verwendung im Wege steht. Andererseits sind Instrumente, deren technische Vereinfachung auf Kosten der Exaktheit zu weit getrieben ist, nicht verwendbar, weil für die wichtigen Schlußfolgerungen, die man aus kleinen Farbänderungen ziehen will, die Genauigkeit nicht groß genug sein kann. Man wird also für die Konstruktion eines für diese Zwecke geeigneten Spektralkolorimeters nach einem Kompromiß suchen müssen. Solche Kompromißlösungen liegen zum Teil in den eben erwähnten Kolorimetern vor. Jedoch ist keine darunter so befriedigend, daß sich eine Weiterarbeit auf diesem Gebiet erübrigen würde.

Aehnlich sind die Verhältnisse bei der Methodik der Untersuchung. Es wird angestrebt, die Zuckerprodukte in einer definierten reproduzierbaren Form zu messen, d. h. z. B. als Lösung bekannter Konzentration. Auch hier sind Kompromisse notwendig; z. B. was die immer vorhandene Trübung anbetrifft, bestehen reichlich Meinungsverschiedenheiten. Manche Autoren stellen sich auf den Standpunkt, daß nur absolut klare Lösungen gemessen werden dürften, andere messen die Absorption von Farbe und Trübung gemeinsam, dritte sehen die Trübung als ebenso wichtiges Charakteristikum an und messen Trübung und Farbe besonders.

Da die Klärung dieser Fragen bzw. die Auffindung einer weitgehend geeigneten Kompromißlösung eins der aktuellen Probleme der Zuckeranalyse ist[17]), ging die Aufgabenstellung dieser Arbeit dahin, erstens unter Verwendung der letzten Errungenschaften der Technik ein Spektralkolorimeter zu konstruieren, welches den Bedürfnissen der Zuckerindustrie Rechnung trägt, zweitens die praktische Verwendbarkeit des Instru-

[15]) Facts about Sugar **30** (1935) S. 383; Ind. Engin. Chem. Anal. Ed. **9** (1937) S. 258.

[16]) Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **49** (1924/25) S. 78.

[17]) Report of the proceedings of the 9th. session of the International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis 1936, Subj. 13, Colorimetry.

mentes durch Untersuchungen an ganz verschiedenartigen Zuckerprodukten festzustellen, drittens günstige Methoden für die Herstellung geeigneter Analysenlösungen zu finden.

Entwicklung eines neuen Spektralkolorimeters [18]).

1. Registrierorgan [19]).

Bei der Auswahl der Gesichtspunkte, nach denen das neue Instrument konstruiert werden sollte, bestand Klarheit darüber, daß nur objektive Meßweise in Frage komme. Viele Apparatebauer geben zur Verteidigung der älteren subjektiven Methode eine Reihe von Gründen an, die aber für den vorliegenden Fall nicht stichhaltig sind. So dürfen die Mehrkosten durch das objektive Meßorgan hier unberücksichtigt bleiben. Die Tatsache, daß über subjektive Methoden eine große Menge von verwendbaren konstruktiven Erfahrungen vorliegen, die Hilfsmittel zur objektiven Kolorimetrie aber noch in dem ersten Stadium ihrer Entwicklung stehen, stellt keinen Grund dar, auf die objektiven Meßmittel zu verzichten, wenn man sich nur über gute und schlechte Eigenschaften im klaren ist und sie in der Weise verwendet, daß unkontrollierbare Störeinflüsse nicht möglich sind. Das Auge hat ferner den Vorteil, Unregelmäßigkeiten des Gesichtsfeldes übersehen zu können, während objektive Registrierorgane über die gesamte Helligkeit integrieren; bei dem Auge kommen keine Temperatureinflüsse in Frage u. a. m. Durch eine saubere Anordnung lassen sich aber solche Fehlerquellen von vornherein vermeiden. Die Vorteile der objektiven Messung sind außer der durch das Wort „objektiv" ausgedrückten Unabhängigkeit vom Beobachter besonders die erweiterte Möglichkeit der Auswahl von günstigen Spektralbereichen, die Möglichkeit einer schnelleren Messung ohne Ermüdung und die Möglichkeit absoluter Lichtmengenmessung.

Unter den objektiven Registrierorganen scheidet die photographische Platte aus, weil die notwendige Entwicklung umständlich und zeitraubend ist und die erreichbare Genauigkeit nicht ausreicht. Thermoelemente, wie sie im Nephelometer nach Moll auch schon zur Farbmessung in der Zuckerindustrie verwendet wurden, haben den Vorzug, daß sie einen Strom erzeugen, der der Lichtenergie (in kal) unabhängig vom Spektral-

---

[18]) Hirschmüller, Engl. Pat. 415 282; Frz. Pat. 771 904; Belg. Pat. 399 494; Ital. Pat. 332 113; Landt u. Hirschmüller, Ztschr. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. Techn. T. **87** (1937) S. 449;; s. a. Int. Sugar Journ. **39** (1937) S. 399.

[19]) Sewig, Objektive Photometrie, Berlin 1935; Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung, Leipzig 1936.

bereich genau proportional ist. Trotzdem sollten sie nicht verwendet werden, in erster Linie wegen ihrer leichten Beeinflußbarkeit durch äußere Temperaturschwankungen und wegen ihrer im allgemeinen ziemlich beträchtlichen Trägheit. Ebenso sind die widerstandsändernden Selenzellen sehr träge und bedürfen außerdem einer konstanten Spannungsquelle, so daß sie für diese Verwendung nicht in Frage kommen. Alkali-Photozellen werden häufig für die Kolorimetrie benutzt (H. v. Halban und K. Siedentopf[20]), K. Šandera[21])[22]). Sie bedürfen einer sehr empfindlichen elektrischen Meßeinrichtung, z. B. eines Röhrenvoltmeters oder Elektrometers und einer Saugspannung, weil der von ihnen durch Belichtung erzeugte Photostrom zur direkten Messung viel zu gering ist. Weitaus günstiger in dieser Hinsicht sind die Sperrschichtphotozellen (E. Duhme und W. Schottky[23]), B. Lange[24])). Sie geben bei Belichtung einen der Lichtmenge praktisch proportionalen Strom, der stark genug ist, um bei normalen photometrischen Beleuchtungsstärken mit einem direkt anzeigenden Galvanometer gemessen werden zu können. Einer Saug- oder Vorspannung bedürfen sie nicht. Solche Zellen sollten also für das neue Kolorimeter verwendet werden, und zwar kamen als geeignetste die Selensperrschichtphotozellen (L. Bergmann[25])) in Frage, deren hier in Betracht zu ziehende Eigenschaften kurz beschrieben sind:

Fig. 1 zeigt die spektrale Empfindlichkeit einer Selenzelle. Zum Vergleich ist die Augenempfindlichkeitskurve eingezeichnet. Die relativ höhere Empfindlichkeit der Zelle im Blauen ist für den Fall der zuckertechnischen Messungen überaus günstig, da die Absorption der gelben Lösungen im Blauen am größten ist, also auch Aenderungen der Farbe am deutlichsten zeigt. Die Temperaturabhängigkeit der Selenzellen ist bekannt (H. Teichmann[26]), B. Lange[27])) und kann leicht durch passende Anordnungen ausgeschaltet werden.

---

[20]) Ztschr. phys. Chem. **100** (1922) S. 208.

[21]) Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **52** (1927/28) S. 261; Šandera u. Ružička, ebenda **55** (1930/31) S. 33; Dolinek, ebenda S. 376.

[22]) Malischew, Journal sacharnoi promischlenosti **5** (1931) S. 85.

[23]) Naturw. **18** (1930) S. 735.

[24]) Phys. Ztschr. **31** (1930) S. 139 u. 964.

[25]) Phys. Ztschr. **32** (1931) S. 286.

[26]) Ztschr. Phys. **67** (1931) S. 192.

[27]) Phys. Ztschr. **32** (1931) S. 850.

Die Zellen zeigen einen trägen Widerstandseffekt [28]), der sein Maximum im Roten und Ultraroten hat. Rote und ultrarote Strahlung müssen also tunlichst vermieden werden. Da aber in allen Bereichen eine gewisse Trägheit vorhanden ist, muß sie beim Messen berücksichtigt werden, wie nachstehend näher beschrieben ist.

Die Oberflächen der Photozellen sind in bezug auf Empfindlichkeit nicht homogen [29]), was bei der Verwendung auch beachtet werden muß.

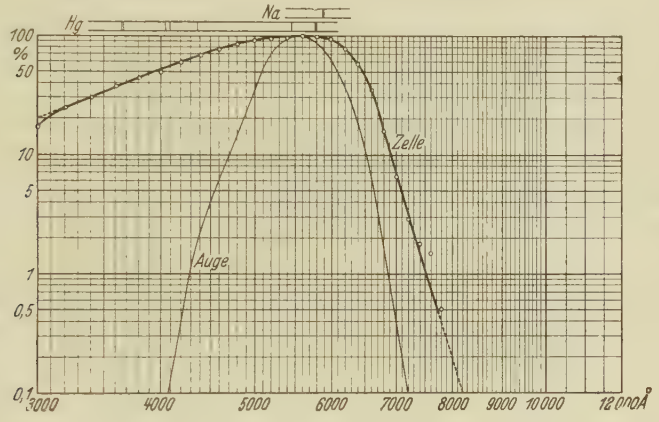

Fig. 1.

Spektrale Empfindlichkeit der Selensperrschichtzelle und des Auges.
(Aus Th.-W. Schmidt, Ztschr. Instrumentenk. **55** (1935) S. 336.)

2. Anzeigevorrichtung.

Der auffallende Lichtstrom Φ und der von einer Selenzelle erzeugte Photostrom i stehen zueinander in folgender Beziehung [30]):

$$i = \frac{C \cdot \Phi}{1 + (r_a / r_i)}$$

worin C die Empfindlichkeitskonstante der Zelle, r_i ihr innerer Widerstand und r_a der äußere angeschlossene Widerstand, also der des Meßinstrumentes, der Elektroden und Leitungen sind. Die genaue Auswertung der Formel wird dadurch erschwert, daß r_i infolge des Widerstandseffektes des Selens nicht konstant ist, sondern bei zunehmender Beleuch-

[28]) Bergmann, Phys. Ztschr. **35** (1934) S. 450; Liandrat, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199** (1934) S. 1394.

[29]) Ives u. Kingbury, Journ. Opt. Soc. Amer. **21** (1931) S. 541.

[30]) Lange, Photoelemente und ihre Anwendung, Leipzig 1936.

tung abnimmt. Diese Abnahme verläuft nicht proportional. Man ersieht aus der Gleichung, daß die Proportionalität zwischen Φ und i, die wesentlich zur Vereinfachung der photometrischen Messung beitragen kann, um so besser erfüllt ist, je kleiner r_a wird, weil sich dann die nicht lineare Aenderung von r_i weniger bemerkbar macht, und zwar muß r_a um so kleiner sein, je größer Φ und je kleiner damit r_i ist.

Es wurden aus diesem Grunde immer relativ niederohmige Galvanometer verwendet. Bei den Versuchen erwiesen sich als geeignet ein Zeigergalvanometer des Excelsior-Werks, welches für diesen Zweck mit einem Widerstand von 260 Ω bei einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-4}$ A für Vollausschlag geliefert wurde, das Lichtmarkengalvanometer von Siemens mit 17 Ω Widerstand und ca. 10^{-4} A Empfindlichkeit für Vollausschlag, ein schnellschwingendes Spiegelgalvanometer von Ruhstrat mit einem Widerstand von 800 Ω und einer Empfindlichkeit von 10^{-8} A für Vollausschlag und das Multiflexgalvanometer nach B. Lange[31]) mit einem Nennwiderstand von 800—1000 Ω und 10^{-6} A Empfindlichkeit für Vollausschlag. Die ersten beiden Galvanometer konnten bei der endgültigen Konstruktion nicht verwendet werden, weil ihre geringe Empfindlichkeit eine zu unsaubere Optik bedingt hätte. Die anderen Instrumente sind sich nahezu gleichwertig; es sollte darum auch kein bestimmtes Instrument für das Kolorimeter vorgeschrieben werden. Für die praktischen Messungen wurde das Multiflexgalvanometer verwendet, das darum genauer beschrieben sei (Fig. 2):

In einem Holzkasten ist ein kleines Spiegelgalvanometer angebracht, dessen Spiegel (3) über das Prisma (2) von der (über einen eingebauten Transformator aus dem Netz gespeisten) Lampe (1) beleuchtet wird. Das Licht wird dann wieder über das Prisma (2) und drei Spiegelstreifen auf die durchsichtige Skala (5) reflektiert. Durch die Linse (4) wird ein (in der Figur nicht erkennbarer) Spalt mit Faden auf der Skala abgebildet. Die wirksame Zeigerlänge beträgt in dieser Einrichtung 1 m, so daß bei relativ robustem Instrument die Messung sehr empfindlich ist. Das Instrument braucht weder nivelliert noch besonders erschütterungsfrei zu stehen. Die Einstellung des Nullpunktes erfolgt über den Torsionsknopf (6), der neuerdings noch mit einer Feinstellung ausgerüstet ist. Die Skala (5) ist in 100 Intervalle von je 2 mm Breite geteilt; außerdem ist eine zweite Skala (s. Fig. 5) vorhanden, deren Zweck später dargelegt wird.

Bei großen Beleuchtungsstärken, also wenn r_i zu klein zu werden droht, kann man durch einen eingebauten Parallelwiderstand mit Grob-

[31]) l. c. [30]).

und Feinstellung r_a herabsetzen, wodurch die Empfindlichkeit sinkt, aber die Proportionalität erhalten bleibt. Zur Arretierung schließt man das Instrument kurz.

3. Meßmethode[32]).

Um die Farbe von durchsichtigen Stoffen zu messen, bestimmt man die Durchsichtigkeit δ, d. i. das Verhältnis des durchgelassenen Licht-

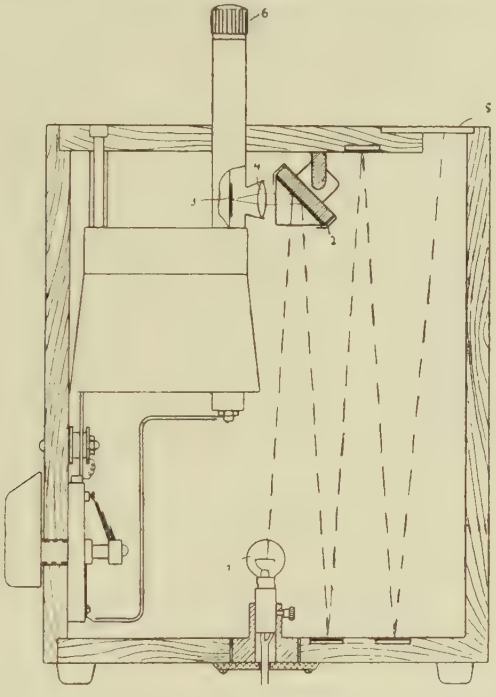

Fig. 2.
Multiflexgalvanometer.

stroms Φ_e zum vollen Lichtstrom Φ_i, oder davon abhängige Größen, wie die Löschung σ oder die Extinktion E;

$$\frac{\Phi_e}{\Phi_i} = \delta = \frac{1}{\sigma} = 10^{-E}.$$

In der subjektiven Kolorimetrie geschieht das in folgender Weise durch Vergleich: Das Licht der Photometerlampe wird durch Spiegel oder Prismen in zwei gleiche Strahlengänge geteilt, die nebeneinander herlaufen und schließlich auf ein in zwei Hälften geteiltes Gesichtsfeld

[32]) Kortüm, Angew. Chem. **50** (1937) S. 193.

treffen. Man justiert so, daß beide Gesichtsfeldhälften gleich hell erscheinen und bringt dann den zu messenden Körper in einen der Strahlengänge, wodurch das Gesichtsfeld nunmehr ungleich beleuchtet wird. Dann verstellt man die beiden Lichtströme relativ zueinander durch eine meßbar lichtschwächende Einrichtung (Blende [33]), rotierenden Sektor [34]), Graukeil [35]), Graulösung [36])), bis die gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes wieder hergestellt ist. Die Durchsichtigkeit des zu messenden Körpers und der meßbar lichtschwächenden Einrichtung sind dann gleich, so daß die des Körpers auf der Skala der Einrichtung abgelesen werden kann.

Ueberträgt man diese Einrichtung in die objektive Kolorimetrie, so kommt man zur Nullmethode [37]). Statt des Auges, welches gleichzeitig beide Gesichtsfeldhälften beobachtet, braucht man dann allerdings zwei Photozellen, die in geeigneter Weise so gegeneinander geschaltet sind, daß bei gleichen Potoströmen ein in der Leitung befindliches elektrisches Meßinstrument keinen Ausschlag zeigt. Die beiden Lichtströme brauchen dann wegen der verschiedenen Lichtempfindlichkeit der beiden Zellen nicht gleich zu sein. Dadurch macht man an sich keinen Fehler, wohl aber schafft man Fehlermöglichkeiten, was besonders deshalb hervorgehoben sei, weil eine irrtümliche andere Meinung auch in Fachkreisen verbreitet ist. So entstehen Fehler, wenn die Licht-Strom-Kurven der beiden Photozellen nicht völlig gleichartig verlaufen, d. h. affine Kurven sind, wie an Fig. 3 in übertriebenem Maße dargelegt sein soll: Kurve (A) ist die Empfindlichkeitskurve der Meßzelle, Kurve (B) die der Vergleichszelle. Die gestrichelte Linie (1) zeigt den Zustand bei freien Strahlengängen: Die beiden Photoströme sind auf Gleichheit justiert = 10 relative Stromeinheiten; der Meßlichtstrom beträgt dabei 10 relative Lichteinheiten, der Vergleichslichtstrom 8 Lichteinheiten. Die gestrichelte Linie (2) zeigt den Zustand nach Einbringen eines Meßobjektes, welches 50% Licht absorbiert: Der Meßlichtstrom beträgt nun $^{10}/_{2}$ = 5 Lichteinheiten, der Meßphotostrom fällt dadurch auf 5 Stromeinheiten. Durch Verstellen der meßbar lichtschwächenden Einrichtung wird auch der Vergleichsphotostrom auf 5 Stromeinheiten eingestellt, also von 8 Licht-

[33]) Pulfrich, Ztschr. Instumentenk. **45** (1925) S. 35, 61 u. 109.

[34]) Lundén, Ztrbl. Zuckerind. **33** (1925) S. 1341; **34** (1926) S. 468; **35** (1927) S. 1231; **36** (1928) S. 575; Maštalíř, Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **56** (1931/32) S. 205 u. 337.

[35]) Ztschr. Phys. **58** (1929) S. 726.

[36]) Thiel u. Thiel, Chem. Fabrik (1932) S. 409; s. a. Spengler u. Landt, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **83** (1933) S. 223.

[37]) v. Halban u. Siedentopf, Ztschr. physik. Chem. **100** (1922) S. 208; Kortüm u. v. Halban, Ztschr. physik. Chem. **170** (1934) S. 212.

einheiten auf 5 statt auf 4, wie es richtig wäre. Im Falle zweier derartiger Zellen sind die Resultate von der jeweiligen Helligkeit der Lichtquelle abhängig. Da die spektrale Empfindlichkeit der Zellen verschieden ist, tritt dasselbe ein, wenn das Licht nicht vollkommen monochromatisch ist. In diesem Fall wirken sich auch Helligkeitsschwankungen der Lampe auf das Resultat aus, weil sie mit Aenderungen der spektralen Energieverteilung verbunden sind.

Von der Nullmethode sind Vereinfachungen bekannt, z. B. in der Differenzmethode der Lange schen Kolorimeter[38]) (Fig. 4). Diese Anord-

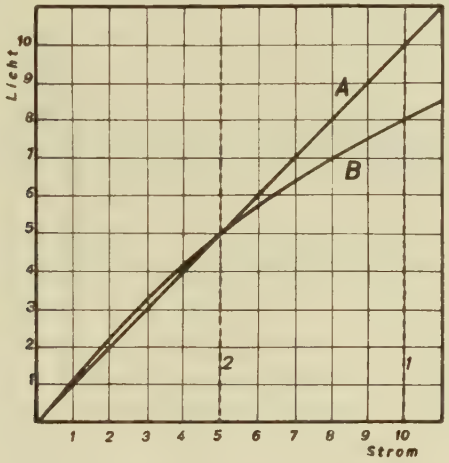

Fig. 3.
Fehlermöglichkeit bei Zweizellenmethoden.

nung unterscheidet sich von der der Nullmethoden dadurch, daß keine meßbar lichtschwächende Einrichtung im Vergleichslichtstrom vorhanden ist. Man stellt wie bei der Nullmethode zuerst die beiden Photoströme mit einer Justiervorrichtung z. B. dem Kompensationswiderstand oder Zentrierung der Lampe auf Gleichheit ein, so daß das Galvanometer auf seinem Nullpunkt steht, der in diesem Fall mit „0% Löschung" oder „100% Durchsichtigkeit" bezeichnet ist. Dann dunkelt man die Meßzelle durch einen Schirm ab und reguliert die Meßinstrumentempfindlichkeit mit Hilfe des Ausschlagswiderstandes so, daß der entstehende Ausschlag Vollausschlag des Instrumentes wird, der entsprechend mit „100% Löschung" oder „0% Durchsichtigkeit" bezeichnet ist. Dann setzt

[38]) Chem. Fabrik (1932) S. 457; ebenda (1935) S. 31; s. a. Brukner u. Becker, Dtsch. Zuckerind. **59** (1934) S. 692.

man statt des Schirmes die mit Analysenlösung gefüllte Küvette in den Lichtweg und erhält einen ihrer Absorption entsprechenden Ausschlag zwischen 0 und 100, den man als Resultat abliest. Die Nullpunkteinstellung dieser Methode unterliegt denselben Einflüssen wie die der Nullmethode, d. h. durch Proportionalitäts- und Spektralfehler wird die Nullage von der jeweiligen Lichtintensität beeinflußt, was sich wegen der nicht spektralreinen Anordnung im Lange schen Kolorimeter sehr bemerkbar macht. Die Richtigkeit des Ergebnisses setzt außerdem voraus, daß die Vollausschlagseinstellung sich nicht ändert, was Konstanz der Lichtintensität, der Lichtempfindlichkeit der Zelle, also auch ihrer Temperatur usw. notwendig macht [39]).

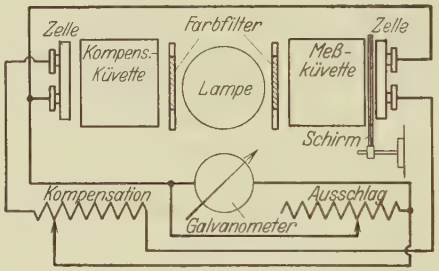

Fig. 4.
Kolorimeter von Lange.
(Aus Bendig u. Hirschmüller, Ztschr. analyt. Chem. **92** (1933) S. 1.)

Da man demnach Abhängigkeit von der Lichtintensität auf jeden Fall in Kauf nehmen muß, bedarf man dieser Methoden nicht, sondern kann in viel einfacherer Weise verfahren, wie es bei der vorliegenden Konstruktion auch geschah:

Man läßt den Vergleichsstrahlengang und die zweite Photozelle ganz fort. Die Messung geht dann so vor sich, daß das Licht der Photometerlampe auf die Photozelle fällt und dadurch ein angeschlossenes Galvanometer zum Ausschlag veranlaßt. Dieser Ausschlag wird durch einen Parallelwiderstand auf den mit „100% Durchsichtigkeit" bezeichneten Vollausschlag des Galvanometers geregelt ($\Phi_1 = 100$). Dann bringt man den absorbierenden Körper in den Lichtweg ein, wodurch sich der Ausschlag entsprechend der Durchsichtigkeit dieses Körpers verkleinert; die letztere kann direkt abgelesen werden. Vollständige Löschung würde das Instrument auf seinen Nullpunkt bringen, der entsprechend mit „0% Durchsichtigkeit" bezeichnet ist. Da die Zelle in hierfür aus-

[39]) Holven u. Gillet, Facts about Sugar **30** (1935) S. 169.

reichender Näherung den Lichtmengen proportionalen Strom gibt, ist die zwischen 0 und 100 liegende Skala proportional geteilt. Weil $\delta = 10^{-E}$ ist, läßt sich leicht eine zweite Skala berechnen, auf der direkt die Extinktionen abgelesen werden können (Fig. 5). Solche Extinktionsskala ist nach Angaben des Verf. auch an den Kolorimetern nach B. Lange angebracht.

Diese einfache Ausschlagsmethode hat vor sämtlichen anderen beschriebenen Methoden den Vorteil, daß die Nullage ganz unabhängig von der Lichtstärke ist und nicht nachgestellt zu werden braucht. Die Φ_i -Einstellung ist allerdings, genau wie bei der Langeschen Differenzmethode, von Helligkeits-, Empfindlichkeits- und

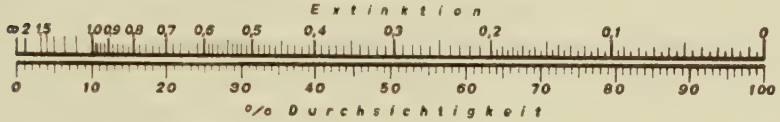

Fig. 5.
Skala.

Temperaturschwankungen abhängig. Die Wahl dieser Methode fiel wegen ihrer Einfachheit und Uebersichtlichkeit trotzdem nicht schwer.

Aenderungen der Lichtintensität usw. wirken sich bei dieser Methode natürlich nur dann auf das Ergebnis aus, wenn sie in der Zeit zwischen Einstellung des Φ_i -Punktes und Ablesung von Φ_e oder E stattfinden. Es wurde darum zunächst danach getrachtet, diesen Zeitraum möglichst zu verkürzen. Dies geschah erstens durch Auswahl des Multiflexgalvanometers, das noch besser durch das oben erwähnte Spiegelgalvanometer von Ruhstrat ersetzt wird, das sind Instrumente, deren aperiodischer Grenzwiderstand den Widerstandsverhältnissen von Sperrschichtphotozellen angepaßt ist, damit sie sich mit optimaler Schnelligkeit einstellen, zweitens durch Anbringen eines Drehhebels mit Halter für den zu messenden Körper, durch den es möglich ist, diesen im Bruchteil einer Sekunde in den Strahlengang einzuführen und zu entfernen (auf der Ansicht Fig. 7 oben auf dem Kasten zu erkennen). Der kritische Zeitraum beträgt durch diese Einrichtung weniger als 2 Sekunden. Auf diese Weise kann man den Φ_i-Punkt kontrollieren und, falls offensichlich eine Schwankung eingetreten war, die Messung verwerfen oder wiederholen. Ueberhaupt empfiehlt es sich, die kurze Messung fünfmal vorzunehmen und aus den Ablesungen zu mitteln. Dadurch werden die Einflüsse

kleiner Schwankungen sicher entfernt, und die ganze Messung dauert dennoch nicht länger als 20 Sekunden. Im übrigen wirken sich die Intensitätsschwankungen um so weniger auf das Resultat aus, je kleiner die gemessene Durchsichtigkeit ist, wie die Fehlerrechnung zeigen wird; bei den anderen erwähnten Anordnungen aber, deren Nullpunkt ebenfalls von der Lichtintensität abhängt, ist das natürlich nicht der Fall.

4. Tröge.

An dem Hebel, der zum schnellen Einführen des zu messenden Körpers in den Strahlengang dient, sind zwei Glaströge angebracht, die wahlweise in den Lichtweg gebracht werden können. Gewöhnlich wird man so vorgehen, daß man in den einen Glastrog die zu untersuchende Lösung, in den anderen das reine Lösungsmittel füllt und letzteren Trog für die Φ_i-Einstellung in den Lichtweg bringt. Auf diese Weise schaltet man die Absorption und Reflexion durch Küvette und Lösungsmittel aus und spart die auf S. 7 beschriebene Korrektionsrechnung. Vorbedingung ist natürlich, daß die Tröge in optischer Hinsicht gleichartig sind, also aus gleichem Glas bestehen und gleichartig polierte Oberflächen haben. Um den Meßbereich des Kolorimeters etwas verändern zu können und aus Gründen der Fehlerermittlung, auf die später zurückgekommen wird, wurde die Anwendung von Küvetten mit verschiedenen Schichtdicken vorgesehen. Die für den allgemeinen Gebrauch bestimmten Küvetten haben Schichtdicken von 1, 2, 3 und 5 cm. Das notwendige Volumen beträgt 20, 40, 60 bzw. 100 cm^3. Sie bestehen aus weißen planparallelen, miteinander verschmolzenen Glasplatten.

5. Lichtquelle.

Eins der wichtigsten Probleme ist die Auswahl einer geeigneten Lichtquelle. Daß das verwendete Licht monochromatisch sein muß, versteht sich von selbst, da Extinktionen gemessen werden sollen. Durch Filter einigermaßen gefärbtes Licht, wie es in vielen Kolorimetern verwendet wird, ist keinesfalls ausreichend. Die Verwendung einer weißen Lampe in Verbindung mit sogenannten Spektralfiltern, wie sie z. B. im Stufenphotometer vorliegt, empfiehlt sich ebenfalls nicht, weil entweder die Monochromasie unbefriedigend ist, oder die Intensität viel zu gering wird, um ein direkt an die Photozelle angeschlossenes Galvanometer zu betreiben. Dasselbe gilt für eine weiße Lampe mit Monochromator. Wollte man aus dem Licht einer Glühlampe durch Filter oder Monochromatoren einen Spektralbereich von 10 $m\mu$ ausschneiden, so würde man nur noch etwa ein Hundertstel der Gesamtenergie der Glühlampe

zur Verfügung haben. Aber auch von der erzielten Wellenlänge geht ein großer Teil bei der spektralen Reinigung verloren, so daß die tatsächliche Ausbeute noch geringer ist.

Weit günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man als Lichtquelle zum Strahlen angeregte Gase oder Dämpfe verwendet, wie das in den elektrischen Gasentladungslampen [40]) geschieht. Bei diesen ist die Gesamtenergie der Lampe in vielen Fällen auf wenige Spektrallinien konzentriert und daher sowohl durch Filter als auch Monochromatoren viel leichter reines Licht von großer Intensität zu erhalten. Gasentladungslampen werden auch schon in der Kolorimetrie gebraucht, z. B. Amalgam-Lampen zur Beleuchtung des Spektralkolorimeters von König-Martens. Auf Anregung des Verf. [41]) wurde das Kolorimeter nach B. Lange mit einem Zusatz für Natriumbeleuchtung versehen. Th. Herke und N. Rempel [42]) beschreiben die Anwendung einer vom Verf. angegebenen Anordnung mit Natrium- und Thalliumbeleuchtung als Ersatz des Stammerapparates.

Auch für den vorliegenden Zweck sollten Gasentladungslampen verwendet werden. Es sind im Handel eine große Reihe von solchen Lampen erhältlich, mit deren ausgesonderten Wellenlängen man, wie die folgende Uebersicht [43]) zeigt, Messungen über das ganze Spektrum ausführen kann. Das ist indessen für die Zwecke der Zuckerindustrie gar nicht nötig, da erfahrungsgemäß der Verlauf der Absorptionskurve von Zuckerfarbstoffen frei von Sprüngen und immer glatt genug ist, um aus sehr wenigen Punkten die Kurve interpolieren zu können. Es wurde darum von den maßgeblichen Stellen Messung in drei Spektralbereichen vorgeschlagen, z. B. bei 480, 560 und 610 mμ (O. Spengler und E. Landt [44]), J. F. Brewster [45])). Auch Messungen bei einer Wellenlänge (560 mμ) sind vorgeschlagen; aus den letzteren kann man aber nur quantitative, nicht qualitative Schlüsse ziehen, die zumindest für Forschungsarbeiten nicht genügen. Diese Wellenlängen wurden natürlich nur der glatten Zahlen wegen gewählt, und es spricht nichts dagegen, andere Wellenlängen, die sich leichter erhalten lassen, zu verwenden. Es kommen hauptsächlich die Wellenlängen des Quecksilbers in Betracht, da die Hg-Lampe als einzige drei günstig gelegene intensive Linien

[40]) Lax u. Pirani, Unterrichtsbl. Math. Naturw. **41** (1935) S. 91.

[41]) Bendig u. Hirschmüller, Ztschr. anal. Chem. **92** (1933) S. 1; Lange, Ztschr. Instrumentenk. **53** (1933) S. 344 u. 379.

[42]) Dtsch. Zuckerind. **59** (1934) S. 379.

[43]) Lax u. Pirani, l. c. [40]).

[44]) Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **81** (1931) S. 13.

[45]) Journ. Res. Nat. Bureau Standards **16** (1936) S. 349.

enthält; bei ihrer Verwendung kommt man daher mit einer Lampe aus und braucht nicht für jede Wellenlänge zu wechseln. Die Verwendung des Quecksilberlichts für die Zuckerfarbmessung wurde erstmalig von F. J. Bates[46]) vorgeschlagen, dann von E. Landt[47]), H. H. Peters

Aussonderung von Spektrallinien aus Gasentladungslampen mit Spektralfiltern.

Gas oder Dampf	Filter	Wellenlänge A
Hg	Corning Red Purple ultra (2 mm) + Schott GG 4 (1 mm)	4047
Hg	Zeiss C	
	Agfa 46 + Schott GG 4 (2 mm)	4358
Cd	Agfa 43	4678
Cd	Agfa 44	5086
Mg	Agfa 34	5167/83
Tl	ohne Filter	5350
Hg	Zeiss B	
	Agfa 73	
	Agfa 38	5461
Hg	Zeiss A + Agfa 8	5770/90
He	Zeiss A	
	Schott BG 7 (1 mm) + Agfa 8	5876
Na	Agfa 1031	
	Agfa 36	5890/96
Zn	Agfa 8 od. 9 od. 452 od. 466	6362
Cd	Agfa 8 oder 9	
	Schott RG 1 (2 mm)	
	Schott OG 3 (2 mm)	6438
He	Zeiss A + B	
	Agfa 46 + 8	7066

und F. P. Phelps[48]), A. Brieghel-Müller[49]), Newkirk und Peters[50]) befürwortet und durchgeführt.

In der vorliegenden Konstruktion wurde eine Quecksilberhochdrucklampe der Firma Osram verwendet[51]). Sie besteht aus zwei ineinanderliegenden Glaskolben, deren innerer die Elektroden und eine richtig

[46]) Int. Sugar Journ. **22** (1920) S. 654.

[47]) Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **84** (1934) S. 954.

[48]) Int. Sugar Journ. **24** (1922) S. 297; Bureau Standards Journ. Res. **2** (1929) S. 335.

[49]) Ztschr. Zuckerind. Čechoslovak. Rep. **61** (1936/37) S. 197.

[50]) Int. Sugar Journ. **24** (1922) S. 296.

[51]) Krefft u. Summerer, Das Licht **4** (1934) S. 1, 23, 86 u. 105.

dosierte Quecksilbermenge enthält. Damit die Lampe bei Anlegen der Spannung zündet, ist außerdem eine geringe Menge Argon vorhanden. Durch den zunächst entstehenden Argonbogen bilden sich Elektronen und Quecksilberionen, die sich mit zunehmender Erwärmung und Steigerung des Quecksilberdampfdruckes vermehren und schließlich allein Träger des Lichtbogens werden. Wenn aus Mangel an Quecksilber eine weitere Steigerung des Dampfdruckes unmöglich wird, was etwa 15 Min. nach Zündung der Fall ist, brennt die Lampe mit voller Intensität. Die Lampe ist durch einen Stecksockel am Kolorimeter befestigt und wird durch einen Gerätestecker mit dem Wechselstromnetz (180—250 V) verbunden. Wegen ihrer fallenden elektrischen Charakteristik muß eine Drossel vorgeschaltet werden, die den Strom auf 1,5 A begrenzt. Die Quecksilberlampe ist wirtschaftlicher als eine Glühlampe; ihre Lebensdauer übertrifft die von Glühlampen, und ihre Energieaufnahme entspricht viel mehr der Lichtausbeute. In diesem Fall ist sie der Glühlampe auch dadurch überlegen, daß sie, wie alle Glimmlampen, schnelle Spannungsschwankungen etwas ausgleicht. Das von der Quecksilberlampe emittierte Licht sieht fast weiß aus und besteht aus einem kontinuierlichen Grundspektrum, welches bis auf seinen roten und ultraroten Anteil praktisch zu vernachlässigen ist, und einer Anzahl von intensiven Linien. Der ultraviolette Anteil der Strahlung kommt nicht zur Wirkung, weil er durch das Glas des Kolbens absorbiert wird. Es bleiben im wesentlichen nur die vier starken Linien des sichtbaren Spektralbereichs 577/9 mμ (gelb), 546.1 mμ (grün), 435,8 mμ (blau) und 404,7 mμ (violett), von denen die gelbe, grüne und blaue Linie sich ohne großen Verlust durch Farbfilter abtrennen lassen und deshalb im Kolorimeter benutzt werden. Zur Monochromasierung sollten unbedingt Farbgläser verwendet werden, weil Monochromatoren zu kostspielig und hierfür nicht notwendig sind. Es zeigte sich, daß die Monochromasie der Zeiss-Filter A, B und C und der anderen in der vorigen Tabelle genannten Filter, die für die Quecksilberlampe hergestellt werden, nicht ausreicht. Es wurden darum besondere Filter zusammengestellt und im Laufe dieser Arbeit weiter verbessert. Die jetzige Zusammensetzung der Filter gibt die nachstehende Tabelle an.

Die drei Filter (z. B. 4 in Fig. 6) sind in einer Revolverscheibe (5 in Fig. 6) befestigt und dadurch leicht austauschbar, so daß man schnell hintereinander bei den drei Wellenlängen messen kann. Die von dem jeweils eingeschalteten Filter durchgelassene Wellenlänge wird durch in den Revolver gestanzte Zahlen angezeigt. Der Filterrevolver ist absichtlich im Lichtweg vor den Küvetten angebracht, um unnötiges Licht von vornherein zu entfernen.

6. Strahlenführung.

Das Instrument sollte mit einer einwandfreien optischen Einrichtung versehen werden, da es sich zu Beginn der Versuche gezeigt hatte, daß Vereinfachungen an dieser Stelle zu ganz unkontrollierbaren Fehlern führen können. Um die Strahlenführung des neuen Spektralkolorimeters verständlich zu machen, sei auf die Fehler hingewiesen, die sich bei unzureichender Optik, wie sie in den handelsüblichen lichtelektrischen Kolorimetern vorliegt, einstellen. Den Aufbau der üblichen technischen Kolorimeter zeigt die Fig. 8. Die Linse und Blende (2) können als

Farbfilter.

Wellenlänge mμ	Bezeichnung	Dicke mm	Farbe	Hauptabsorption
578 (gelb)	Schott OG 2	2	dunkelorange	blau u. violett
	+			
	Schott VG 3	1	grün	blau u. rot
	+			
	Schott BG 18	1	hellblau	rot u. ultrarot
546 (grün)	Auer Neodymglas	5	rosa	gelb
	+			
	Schott OG 1	1	hellorange	blau u. violett
	+			
	Schott BG 7	1	blau	rot u. ultrarot
436 (blau)	Schott BG 12	4	dunkelblau	ultrarot, rot, gelb, grün
	+			
	Schott GG 3	6	gelb *)	violett

sekundäre Lchtquelle angesehen werden. Betrachtet man die möglichen Strahlen, die von (2) ausgehen können, so sieht man, daß (a) Strahlen den Trog senkrecht durchqueren und auf die Zelle fallen, (b) Strahlen durch den Trog mit großer Divergenz gehen und auf die Zelle wirken, (c) Strahlen von Wänden des Troges total reflektiert werden und danach die Zelle erreichen, (d) Strahlen den Trog durchqueren, ohne auf die Zelle zu gelangen. Man erkennt, daß alle diese Strahlen einen verschieden langen Weg durch das absorbierende Medium zurücklegen; die absorbierende Schichtdicke d ist nicht mit der lichten Weite des Troges identisch, sondern größer. Dieser Fehler ist von Bedeutung,

*) Das gelbe Glas wird durch die Linie 405 mμ zu rötlicher Fluoreszenz angeregt, die aber vom blauen Glas vollständig absorbiert wird. Es muß deshalb besonders darauf geachtet werden, daß das gelbe Glas der Lampe, das blaue der Zelle zugekehrt ist.

weil die Kenntnis von d zur Ermittlung des Extinktionskoeffizienten ε aus der Extinktion E nach der Beziehung

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

notwendig ist. Nicht einmal durch einen allgemein gültigen Korrektionsfaktor kann man diesem Uebelstand abhelfen, weil die Korrektion offen-

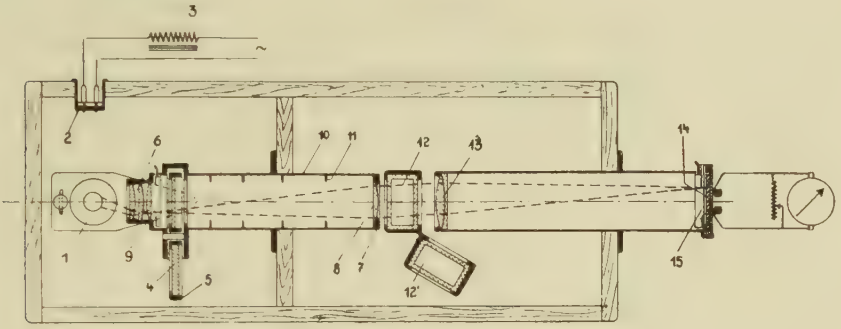

Fig. 6.
Schematischer Schnitt.

bar von dem Brechungsexponenten des in der Küvette befindlichen Stoffes abhängig ist. Das muß in der Zuckerindustrie, wo die Brechungs-

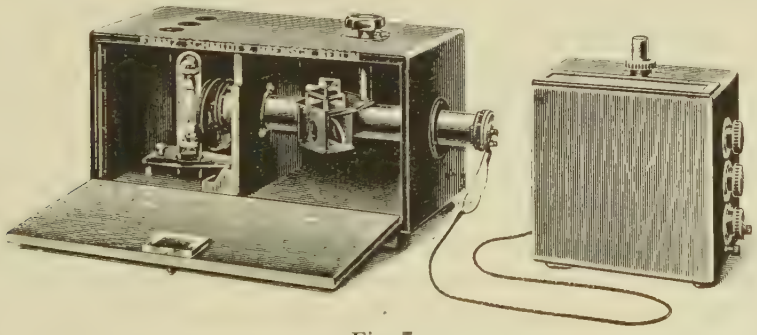

Fig. 7.
Ansicht.

exponenten der Lösungen mit dem Zuckergehalt stark variieren, besonders beachtet werden. Physikalisch vollkommen unübersichtliche Verhältnisse ergeben sich insbesondere, wenn bei einer Messung die Brechungsindices von Lösung und Lösungsmittel nicht übereinstimmen, denn dann können bei größerer Brechung noch Strahlen (d) auf die

Zelle fallen, die sie bei kleiner Brechung nicht erreichen. Ebenso ändern sich die Grenzwinkel der totalen Reflexion usw. Selbst die Strahlen, die auch bei kleiner Brechung die Zelle erreichen, können bei Aenderung der Brechung Fehler verursachen, weil sie dann auf verschiedene Stellen der Zelle fallen, eine Photozelle aber keine empfindlichkeitshomogene Oberfläche besitzt. Weitere Fehler können bei unzureichender Optik durch Trübung verursacht werden, da die Zelle in solcher Anordnung (Fig. 8) sehr viel Streulicht aufnimmt. Ebenso kann diffuses Licht, entstanden durch Reflexe an der Gehäusewand, Tageslicht usw. stören.

Um diese Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden, ist in dem Kolorimeter besondere Sorgfalt auf die Strahlenführung verwandt worden, die in Fig. 6 wiedergegeben ist: Die Lampe (1) wird durch einen drei-

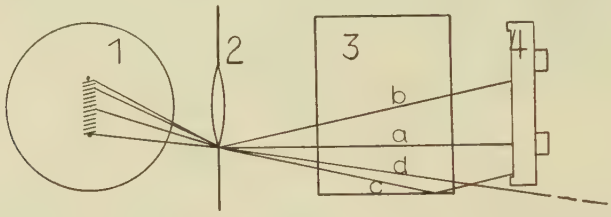

Fig. 8.
Strahlengang bei unzureichender optischer Ausrüstung.

teiligen Kondensor (6) auf der unverstellbaren Aperturblende (7) abgebildet. Sie wird durch eine Justiervorrichtung am Sockel so eingestellt, daß ihr Bild mitten in dieser Blende liegt, die Wendeln aber schon durch den Blendenrand abgeschnitten werden. Die Apertur des aufgenommenen Lichtes liegt damit absolut fest, und es kann kein von den Wendeln herrührendes weißes Licht beigemischt sein. Um telezentrisches Licht zu erzeugen, ist in der Aperturblende (7) eine Linse (8) angebracht, in deren Brennebene sich eine variable Vorblende (9) befindet. Ringblenden (11) im Tubus (10) sorgen für die Entfernung von Reflexlichtern. Das telezentrische Licht durchstrahlt dann den Trog, ohne — wegen seiner kleinen Divergenz — dessen Seitenwände zu berühren. Hinter dem Trog (12) steht ein Achromat (13), der die Eintrittsblende (9) auf der in seiner Brennebene stehenden Photozelle (14) abbildet. Ein Achromat wurde verwendet, damit die Brennebene unabhängig von der Wellenlänge festliegt. Unmittelbar mit der Zelle verbunden ist eine Irisblende (15), die als kleinste Blende der ganzen Anordnung die maximale Divergenz des Lichtes bestimmt, das von der Zelle aufgenommen wird. Damit nicht die Vorblende (9) wirksames Licht vernichtet, muß sie auf etwas größere

Divergenz eingestellt sein. Beide Blenden sind darum mit Skalen versehen, die so gegeneinander versetzt sind, daß bei gleichen Skalenteilen die Vorblende um einen kleinen Betrag weiter geöffnet ist.

Durch diese Anordnung ist folgendes erreicht: Die Zelle nimmt nur Licht auf, das in sehr kleiner Divergenz den Trog durchquert hat; die optische Schichtdicke d ist also mit der lichten Weite des Troges praktisch identisch. Ueberflüssiges Licht, was nach Zerstreuung oder durch Reflexe stören könnte, kommt kaum in den Trog, denn es ist schon durch die Linse (8) mit der Vorblende (9) (bzw. durch die Farbfilter) ausgeschaltet. Fremdlicht, Reflexlicht, Streulicht können aber ohnedies nur zu dem geringen Anteil auf die Zelle gelangen, der den Achromaten innerhalb weniger Grade senkrecht trifft. Auch verschiedene Brechung von Lösung und Lösungsmittel kann nicht zur Auswirkung kommen, weil die Vorblende auf der Zelle abgebildet ist, also jeder von der Vorblende kommende Lichtstrahl auf einen bestimmten Punkt der Zelle fallen muß. Die Zellenfläche kann inhomogen sein. Voraussetzung ist natürlich, daß der Achromat, auf dem das Bild ja nicht festliegt, homogen und groß genug ist, um bei der kleinstmöglichen Brechung noch alle Strahlen, die die Aperturblende (7) verlassen, aufzunehmen. Die Homogenität eines guten Achromaten ist nicht zu bezweifeln; seine Größe wurde so gewählt, daß sie für luftgefüllten Trog noch ausreicht.

7. Konstruktive Gestaltung.

Die konstruktive Gestaltung ist aus Fig. 7 zu ersehen: Das Instrument ist in einem in zwei Abteilungen geteilten Holzkasten untergebracht, der zum Gebrauch geöffnet wird, da Tageslicht die Messung nicht beeinflußt. Links steht die Lampe mit dem Filterrevolver, rechts befindet sich der Auswechselmechanismus für die leicht einzusetzenden Küvetten, der durch den Griff oben auf dem Kasten bedient wird. Beide Abteilungen sind durch den ersten Teil der Optik verbunden. Der zweite Teil der Optik ragt aus dem Kasten heraus. An ihm befinden sich die Einstellung der Blende und die Klemmschrauben der Photozelle, an die das Meßinstrument — in der Abbildung das Multiflexgalvanometer — angeschlossen wird. Drossel, Zelle und Meßinstrument befinden sich absichtlich außerhalb des Kastens, möglichst weit voneinander entfernt, weil sonst, wie sich bei den ersten Versuchen gezeigte hatte, die Gefahr besteht, daß der zur Speisung der Lampe nötige Wechselstrom einen Induktionsstrom im Zellenstromkreis verursacht, der durch die Sperrschicht der Zelle gleichgerichtet wird und einen Störausschlag im Galvanometer erzeugt.

II. Teil.*)

Fehlerdiskussion.

1. Fehler des Galvanometers und der Skala.

Der subjektive Ablesefehler auf der Galvanometerskala ist von dem Abstand der Skalenstriche und der Dicke des Zeigers, ferner von Parallaxemöglichkeiten usw. abhängig. Im Multiflexgalvanometer ist wegen des auf die Skala projizierten Fadens Parallaxe nicht möglich. Die lineare Skala ist in 100 Teile eingeteilt, von denen jeder 2 mm breit ist. Das Bild des Fadens ist bei richtiger Justierung nicht dicker als 0,2 mm. Man kann also zehntel Teilstriche für die Φ_i-Einstellung und die Φ_e-Ablesung schätzen und die Genauigkeit beim Mittel aus fünf Messungen zu mindestens $\pm {}^2/_{10}$ Skalenteilen der linearen Skala annehmen. Benutzt man zur Ablesung die Extinktionsskala, in der die Breite der Intervalle unregelmäßig ist, so wird dieser Fehler je nach dem Bereich, in dem man mißt, etwas kleiner oder größer. Für sehr große Extinktionen empfiehlt sich die Anwendung der Extinktionsskala nicht, da man durch proportionale Interpolation zwischen zwei Teilstrichen einen zu großen Fehler machen würde. Man benutzt darum für Extinktionen über 1 die lineare Skala und berechnet die Extinktion nach einem vereinfachten Verfahren, nämlich indem man die gefundenen Skalenteile Φ_e mit 10 multipliziert und die über diesem Wert der linearen Skala stehende Extinktion feststellt. Diese vergrößert um 1 ist gleich dem richtigen Resultat, wie leicht einzusehen ist.

Der Fehler kann vergrößert werden, wenn das Meßinstrument nicht richtig anzeigt. Die Skala des Multiflexgalvanometers ist durch Teilen mit einem Maßstab, nicht durch Eichung hergestellt. Es wäre daher ein Fehler dadurch möglich, daß das Drehspulsystem nicht proportional den Strömen reagiert. Das ist jedoch nicht anzunehmen, da der Drehwinkel zwischen Nullpunkt und Vollausschlag infolge des 1 m langen Zeigers

*) Veröffentlicht in Ztschr. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. Techn. T. 88 (1938) S. 247. Die Numerierung der Figuren und Literaturstellen erfolgt in jedem Teil gesondert.

nur ca. 12° beträgt. Ein weiterer Fehler liegt darin, daß die Skala nicht einen Kreis um die Drehachse der Spule beschreibt, sondern gestreckt ist. Es läßt sich aber durch Rechnung über den Tangens leicht nachweisen, daß der dadurch entstehende Fehler sehr klein ist.

Diese Ueberlegungen wurden experimentell bestätigt, indem durch eine konstante Stromquelle mit Spannungsteiler eine Reihe von Zeigerausschlägen (1. Spalte der Tab. 1) erzeugt wurde und die dazu notwendigen Spannungen (2. Spalte) mit einem Siemens-10 Ω-Instrument gemessen wurden. Das Verhältnis von Spannung und Ausschlag (3. Spalte) ist hinreichend konstant.

Tabelle 1.

Ausschlag	mV	$\frac{\text{mV}}{\text{Ausschlag}}$
85,0	18,10	0,213
80,0	17,05	0,213
75,0	15,96	0,213
70,0	14,80	0,211
65,0	13,80	0,212
60,0	12,76	0,213
55,0	11,70	0,213
50,0	10,65	0,213
45,0	9,60	0,213
40,0	8,55	0,214
35,0	7,45	0,213
30,0	6,40	0,213
25,0	5,32	0,213
20,0	4,25	0,213
15,0	3,20	0,213
10,0	2,13	0,213

2. Fehler der Photozelle.

Wenn die Photozelle einen dem auffallenden Lichtstrom nicht proportionalen Strom liefert, entsteht ein Fehler. Dieser tritt besonders bei hohen Lichtstärken oder großem äußerem Widerstand in Erscheinung. Da dann der Strom stets weniger als proportional der Lichtstärke wächst, wirkt sich dieser Fehler auf die Extinktion immer so aus, daß diese zu klein gefunden wird.

Die Proportionalität der Zelle wurde geprüft, indem mehrere Zellenexemplare an die für Kolorimeter bestimmten Meßinstrumente angeschlossen und so beleuchtet wurden, daß die Instrumente ohne Einschalten des Parallelwiderstandes nahezu zum Vollausschlag kamen. Durch einen in den Lichtweg gebrachten rotierenden Sektor wurde die Lichtmenge

verringert und die Stromabnahme festgestellt. Die Streuung lag innerhalb der Fehlergrenzen, wie der Vergleich von Spalte 2 und 5 der Tab. 2 zeigt.

Von einer Prüfung unter Verwendung des Parallelwiderstandes und mit entsprechend erhöhter Lichtstärke wurde abgesehen, weil die Verhältnisse sich dadurch nicht wesentlich ändern können.

Einen weiteren Fehler könnte die Zelle verursachen, indem sie zwischen der Einstellung von Φ_i und der Ablesung von Φ_e oder E ihre Empfindlichkeit z. B. durch Temperatureinfluß ändert. Da dieser Zeitraum aber sehr klein ist, müßte die Aenderung sprungweise erfolgen, um sich störend auszuwirken. Solche sprungweise Empfindlichkeitsände-

Tabelle 2.

Freier Ausschnitt der Blende	Durchgelassenes Licht, bezogen auf 360° = 100 %	Angezeigter Photostrom	Angezeigter Photostrom bei 360°*)	Angezeigter Photostrom, bez. auf Photostrom b. 360° = 100 %
360° (Stillstand)	100,0 %	89,4 Skt.	89,4 Skt.	100,0 %
180°	50,0 %	47,6 „	95,0 „	50,1 %
160°	44,4 %	43,6 „	98,0 „	44,5 %
140°	38,9 %	38,9 „	97,1 „	39,1 %
120°	33,3 %	32,5 „	97,3 „	33,4 %
100°	27,8 %	27,0 „	97,2 „	27,8 %
80°	22,2 %	21,8 „	97,3 „	22,4 %
60°	16,7 %	16,5 „	96,9 „	17,0 %
40°	11,1 %	11,4 „	97,0 „	11,7 %
20°	5,6 %	5,6 „	97,3 „	5,8 %

rung ohne besonderen Anlaß ist bei Sperrschichtzellen noch nicht beobachtet worden und müßte, falls sie eintritt, als Störung, nicht als Meßfehler bewertet werden.

Der Temperaturkoeffizient des Sperrschichtphotoeffektes ist bekannt (Teichmann[1]), B. Lange[2])). Man kann im Mittel bei Zimmertemperatur pro 1° Steigerung 0,03% Abnahme des Photostroms annehmen. Es ist aber vollkommen unmöglich, daß die vorwiegend aus Metall bestehende und in Metall gekapselte Zelle innerhalb weniger Se-

*) Da die Lampe während der ganzen Zeit der Messungen nicht konstant brannte, mußte der Photostrom für 360° als Bezugswert vor und nach jeder Messung bestimmt werden. Das Mittel aus beiden Anzeigen ist in der 4. Spalte angegeben.

[1]) Ztschr. Physik **67** (1931) S. 192.

[2]) Physikal. Ztschr. **32** (1931) S. 850.

kunden ihre Temperatur um 1° ändert. Der Temperaturkoeffizient der Zelle ist also in solchen Anordnungen bedeutungslos.

Ebenso sind, wie bereits erwähnt, Fehler durch Inhomogenität der Zellenfläche [3]) durch die Konstruktion ausgeschlossen.

Eine störende Eigenschaft der Zelle, deren Ausschaltung mehr Schwierigkeiten macht, ist ihre Ermüdung. Der äußere Photoeffekt ist zwar trägheitsfrei, der diesem überlagerte innere Widerstandseffekt dagegen ist sehr träge [4]). Das Empfindlichkeitsmaximum dieses letzteren Effektes liegt bei 700 $m\mu$. Durch Reinigung des Lichtes von langen Wellenlängen wird er also sehr vermindert. Die angegebenen Filter stellen gegenüber den Zeiss-Filtern A, B und C insbesondere in der Löschung des langwelligen Kontinuums der Quecksilberlampe einen wesentlichen Fortschritt dar. Ebenso wird der Effekt durch kleine Beleuchtungsstärken und niedrigen äußeren Widerstand vermindert, die im Apparat günstig gewählt sind. Die Trägheit äußert sich bei der Messung darin, daß der entstehende Ausschlag bei längerer Beleuchtung seinen Wert weiter ändert. Diese Erscheinung braucht nicht störend zu sein, wenn man bei der Messung in geeigneter Weise verfährt. Am besten läßt man die Zelle immer in den Meßpausen verdunkelt stehen, was sich in dem Apparat erreichen läßt, indem man den Filterrevolver auf eine dazu vorgesehene Dunkelstellung dreht. Wenn man dann die Zelle zur Einstellung von Φ_i beleuchtet, so kann der Strom sich bei den vorhandenen Bedingungen nach angestellten Beobachtungen ungünstigstenfalls in 1 Min. um einen weiteren Skalenteil, also 1% ändern. Das Ansteigen während der wenigen Sekunden der Messung braucht also nicht zu stören, und es wäre nur Zeitverlust, immer abzuwarten, ob sich der Ausschlag noch etwas ändert.

Weitere Fehler kann die Zelle nicht verursachen.

3. Fehler der Lampe.

Urheber größerer Fehlermöglichkeiten ist die Lampe. Die Strahlungsintensität darf sich in der Zeit zwischen Φ_i-Einstellung und Φ_e-Ablesung nicht ändern. Kurz nach dem Einschalten steigt die Intensität der Lampe dauernd wegen Hg-Dampfdruckerhöhung. Nach 15 Min. bis 1 Stde., je nach dem Lampenexemplar, tritt Konstanz der Intensität ein, die für einwandfreies Messen erforderlich ist. Bei starken Schwankungen der umgebenden Temperatur verändert sich die Intensität etwas. Darin liegt aber keine Gefahr für die Messung, denn man erkennt diese

[3]) Ives u. Kingsbury, Journ. Opt. Soc. America **21** (1931) S. 541.

[4]) B. Lange, Photoelemente u. ihre Anwendung, T. 1, Leipzig 1936.

Inkonstanz sofort daran, daß sich der Ausschlag dauernd ändert, und es gar nicht möglich ist, den Endausschlag richtig einzustellen. Ebenso verhält sich die Lampe bei größeren Spannungsschwankungen im Lichtnetz, die auftreten, wenn in der gleichen Leitung liegende große Maschinen oder dergl. ein- oder ausgeschaltet werden. Die Lampe folgt diesen Schwankungen nicht augenblicklich, sondern paßt sich der veränderten Spannung langsam an. Durch diese Schwankungen schwingt der Zeigerausschlag dann langsam um einen Mittelwert, so daß man nicht sauber einstellen kann. An Orten, wo dies dauernd der Fall ist, empfiehlt es sich, die Spannung besonders zu regeln oder noch besser für die Lampe eine besondere kleine Dynamomaschine mittels eines Synchronmotors zu betreiben. Dann fallen Intensitätsfehler vollkommen weg. Sonst muß man immer mit einer Unsicherheit rechnen, die etwa bis 0,5 Skalenteile bei Vollausschlag ausmachen kann, also für größere Ausschläge größer ist als der eigentliche Ablesefehler.

4. Fehler der Farbfilter.

Eine andere Fehlerursache liegt in der Unvollkommenheit der Farbfilter. Trotz sorgfältigster Auswahl und Kombination läßt es sich nicht vermeiden, daß geringe Reste von anderen Linien und vom Kontinuum des Hg-Spektrums durch das Filter gehen. Bei den verwendeten Filtern ist der Fehler schon weitgehend verkleinert, aber es ist nach Schätzung anzunehmen, daß im Mittel 1% Störlicht neben der Hauptlinie vorhanden ist. Genaue Feststellungen darüber sind allgemein kaum zu machen, weil die Intensitätsverteilung verschiedener Lampen verschieden ist, sich sogar innerhalb einer Lampe mit der Zeit und Temperatur ändert. Auch der Fehler, den das Nebenlicht auf das Resultat ausmacht, läßt sich allgemein nicht angeben, weil er von dem Verlauf der Absorptionskurve des jeweilig gemessenen Stoffes abhängt. Wenn der Stoff neutral grau ist, ist der Fehler $= 0$, er nimmt mit dem Unterschied zwischen Absorption des Haupt- und des Störlichtes zu. Aus den angestellten Messungen ist zu entnehmen, daß das größte Extinktionsverhältnis bei Zuckerlösungen im Bereich des sichtbaren Quecksilberspektrums ungefähr 1 : 10 ist; in Wirklichkeit ist es kleiner anzusetzen, weil das Blaufilter kein Gelb und Rot und das Grün- und Gelbfilter kein Blau und Violett durchlassen.

5. Fehler des Strahlenganges.

Paralleles Licht, wie es notwendig wäre, damit die Schichtdicke der Küvette mit der optischen Schichtdicke d übereinstimmt, ist nicht herstellbar, da dann die Helligkeit 0 sein müßte; wenn die Blenden zu einem

„Punkt“ geschlossen würden, wäre das Licht parallel. Im Kolorimeter ist es telezentrisch und hat eine geringe Divergenz, nämlich bei vollkommen geöffneten Blenden maximal 3,3°. Nimmt man der Einfachheit halber an, daß alle Strahlen die Küvette im größten Divergenzwinkel durchsetzen, so ergibt sich die optische Schichtdicke d zu Küvettendicke/cos Divergenz. Die Dicke ergibt sich also bei 3,3° um 0,2% zu hoch. Bei einer Divergenz von 10° (wie sie in den handelsüblichen Anordnungen mit unzureichender Optik mindestens vorhanden ist) beträgt der Fehler schon +2%.

Eine kleine Divergenz ist auch besonders günstig für Messung von trüben Lösungen, weil sich bei der vorliegenden Konstruktion die Apertur der Austrittspupille mit der Divergenz verkleinert und infolgedessen Streulicht dann nur zu ganz geringem Teil auf die Zelle gelangen kann. Für die Vorversuche wurde auch ein Modell verwendet, in dem statt des Achromaten (13) in Fig. 6 des I. Teils die Zelle (14) direkt hinter der Küvette (12) stand, und die Linse (8) achromatisch war. (9) war also divergenzbestimmende Blende. In diesem Modell war die Apertur der Austrittspupille nicht von der Divergenz abhängig und immer sehr groß. Die Störungen, die in diesem Modell beim Messen trüber Lösungen auftraten, waren Anlaß zu der jetzigen Konstruktion, denn es ist besonders in der Zuckerindustrie nicht immer möglich, mit ganz klaren Lösungen zu arbeiten.

Die Störungen durch Trübung sind bei mittlerer Einstellung der Blende (15) sehr gering. Genaue Fehlergrenzen lassen sich schwer angeben.

6. Durch Meßobjekte bedingte Fehler.

Die zu messende Lösung und das Lösungsmittel befinden sich in zwei Glaströgen, die in Absorption und Reflexion gleichartig sein müssen; es wurde darum jeder Trog mit Wasser gefüllt gegen Luft gemessen. Beispiel: (s. Tab. 3, S. 32).

Es wurden in keinem Fall Fehler durch Verschiedenheit der Tröge festgestellt.

Auf Fehler beim Einwägen usw. kann hier nicht eingegangen werden. Soweit Fehler sich besonders bei Zuckerlösungen einstellen, werden sie später beschrieben. Der Vollständigkeit halber soll aber hier noch eine Fehlerquelle erwähnt sein, die sich beim Arbeiten mit dem Kolorimeter ergibt. Bei Massenuntersuchungen, für die das Kolorimeter gedacht ist, ist es nicht möglich, die Küvetten nach jeder Messung auszuspülen und zu trocknen. Es wird daher für die Zuckerpraxis

folgende Anleitung gegeben: Man reinigt die Küvetten von Zeit zu Zeit, etwa täglich einmal. Sonst gießt man sie nur aus und läßt aus der schräg in ein Becherglas o. ä. gehängten Küvette 1 Min. ablaufen (wegen der hohen Viskosität der Zuckerlösungen), spült dann einmal mit etwa 5 ccm der danach zu messenden Lösung, wobei man Sorge trägt, daß möglichst alle Stellen der Wände bespült werden, gießt wieder aus und läßt wieder 1 Min. abtropfen. Nach dieser Vorspülung füllt man mit der Lösung und rührt unter besonderer Berührung der Seitenwände um, um die Schlieren, die durch etwaige Konzentrationsunterschiede auftreten, zu beseitigen. Diese Vorschriften sind nach Experimenten und

Tabelle 3.

1-cm-Küvettenpaar a und b.

436 mμ		546 mμ		578 mμ	
a	b	a	b	a	b
0,040	0,043	0,033	0,035	0,040	0,040
0,042	0,042	0,034	0,035	0,040	0,039
0,040	0,042	0,034	0,034	0,040	0,040
0,042	0,042	0,035	0,034	0,039	0,041
0,042	0,041	0,034	0,034	0,039	0,041
0,042	0,041	0,035	0,034	0,039	0,041
0,041	0,039	0,034	0,034	0,040	0,041
0,042	0,039	0,035	0,034	0,041	0,039
0,039	0,042	0,034	0,033	0,041	0,039
0,042	0,040	0,035	0,033	0,039	0,039
0,041	0,041	0,034	0,034	0,040	0,040

Berechnung so gewählt, daß der durch Reste der alten Lösung verursachte Fehler selbst bei großer Farbverschiedenheit der Lösungen nur ± 0,1 % betragen kann.

7. Gesamtgenauigkeit.

Von den Fehlerquellen, die die Messung stören könnten, ist nach den vorangegangenen Ausführungen ein großer Teil so beseitigt, daß sie gar nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Die verbleibenden Fehler zerfallen in zwei Gruppen: Zufällige Beeinflussung und systematische Fehler, besonders durch schlechte Monochromasie.

a) Zufällige Fehler.

Wenn das Gerät bei konstantem Netz oder mit Synchronregler betrieben wird, bestehen die zufälligen Fehler aus Ablese- und Anzeigefehlern des Galvanometers. Die Berechnung geschieht nach dem Gauß-

schen Fehlerfortpflanzungsgesetz und ist zum Teil schon für ein nach dem gleichen vom Verf. angegebenen Prinzip konstruiertes Kolorimeter [5]) von Th.-W. Schmidt [6]) durchgeführt worden.

Die Ermittlung der gesuchten Größe E geschieht entsprechend der Lambertschen Formel

$$E = \log \frac{\Phi_i}{\Phi_e}$$

durch Messung von Φ_i und Φ_e, die jede mit einem mittleren Fehler $m_{\Phi i}$ und $m_{\Phi e}$ behaftet ist. Nach der Gaußschen Beziehung ergibt sich der mittlerer Fehler m_L der Größe $L = f(L_1, L_2 \ldots L_n)$ mit den zugehörigen Fehlern $m_1, m_2 \ldots m_n$ zu

$$m_L = \pm \sqrt{\left(m_1 \frac{\partial f}{\partial L_1}\right)^2 + \left(m_2 \frac{\partial f}{\partial L_2}\right)^2 + \ldots + \left(m_n \frac{\partial f}{\partial L_n}\right)^2}.$$

Hier folgt also für den mittleren Fehler der Extinktion

$$m_E = \pm \sqrt{\left(m_{\Phi i} \frac{\partial E}{\partial \Phi_i}\right)^2 + \left(m_{\Phi e} \frac{\partial E}{\partial \Phi_e}\right)^2}$$

$$= \pm \frac{m_{\Phi i}}{\Phi_i} \sqrt{1 + \left(\frac{\Phi_i}{\Phi_e}\right)^2 \left(\frac{m_{\Phi e}}{m_{\Phi i}}\right)^2};$$

also ist ihr relativer Fehler

$$\frac{m_E}{E} = \pm \frac{m_{\Phi i}}{\Phi_i} \cdot \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\Phi_i}{\Phi_e}\right)^2 \left(\frac{m_{\Phi e}}{m_{\Phi i}}\right)^2}}{E}.$$

Der prozentuale Fehler für jede Extinktion kann leicht errechnet werden, indem man den für den relativen Fehler angegebenen Ausdruck ausrechnet und mit 100 multipliziert. Dazu muß der relative Fehler der Φ_i-Einstellung m_{Φ_i}/Φ_i bekannt sein; nach Seite 26 beträgt er bei konstantem Netz unter Berücksichtigung von $\Phi_i = 100$ etwa 0,2%.

In der Tab. 4 ist die Ausrechnung nach der oben angegebenen Formel für den relativen Fehler für einige Extinktionen durchgeführt und das Ergebnis in Fig. 1 Kurve (A) dargestellt.

Tab. 4 und Kurve (A) gelten aber nur, wenn die Beleuchtung konstant ist. Praktisch werden die Fehler meist etwas größer sein, weil die Abweichungen durch Lichtschwankungen nach Seite 30 bis zu 0,5% des Ausschlages betragen können.

[5]) Herke u. Rempel, Dtsch. Zuckerind. **59** (1934) S. 379.
[6]) Ztschr. Instrumentenkunde **55** (1935) S. 336 u. 357.

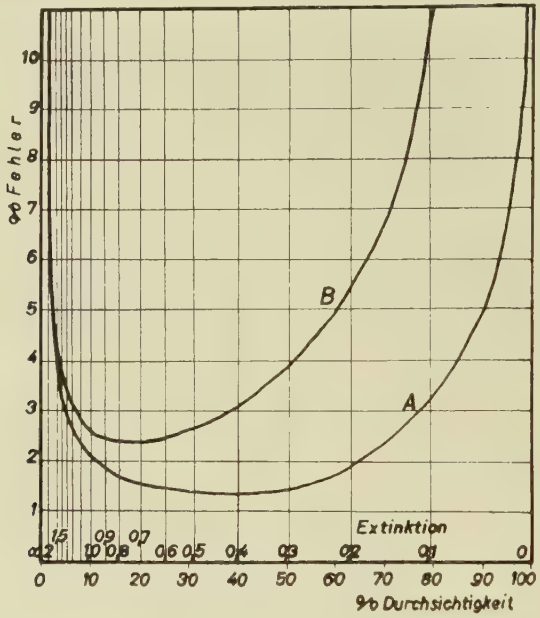

Fig. 1.
Relativer Fehler.

Tabelle 4.

Relativer Fehler bei konstanter Beleuchtung.

E	$\frac{\Phi_i}{\Phi_e}$	$\frac{m_{\Phi_e}}{m_{\Phi_i}}$	$\sqrt{1+\left(\frac{\Phi_i \cdot m_{\Phi_e}}{\Phi_e \cdot m_{\Phi_i}}\right)^2}$	$100\,\frac{m_E}{E}$ %
0,0	1,00	1	1,41	∞
0,1	1,26	1	1,61	3,2
0,2	1,59	1	1,87	1,9
0,3	2,00	1	2,10	1,4
0,4	2,51	1	2,70	1,4
0,5	3,16	1	3,32	1,3
0,6	3,98	1	4,11	1,4
0,7	5,01	1	5,11	1,5
0,8	6,31	1	6,39	1,6
0,9	7,94	1	8,01	1,8
1,0	10,00	1	10,05	2,0
2,0	100,00	1	100,00	10,0

Die Ausrechnung muß in diesem Falle mit den folgenden Ansätzen m_{Φ_i} und m_{Φ_e} erfolgen:

$$m_{\Phi_i} = \pm 0{,}2 \pm 0{,}5$$

$$m_{\Phi_e} = \pm 0{,}2 \pm 0{,}5 \cdot \frac{\Phi_e}{\Phi_i} .$$

In Tab. 5 ist die Rechnung für den ungünstigsten Fall der Fehleraddition durchgeführt und das Ergebnis in Kurve (B) der Fig. 1 dargestellt. Der wirkliche Fehler wird also zwischen den Kurven (A) und (B) liegen.

b) Systematische Fehler.

Unter den möglichen systematischen Fehlern konnte nur einer nicht durch die Konstruktion vermieden oder auf ein unschädliches Maß herabgemindert werden, nämlich der Fehler infolge mangelhafter Monochromasie. Der Einfluß von Störlicht anderer Wellenlänge auf das Resultat wurde von Th.-W. Schmidt[7]) berechnet und sei kurz erläutert:

Tabelle 5.

Relativer Fehler bei inkonstanter Beleuchtung.

E	$\frac{\Phi_i}{\Phi_e}$	$\frac{m\Phi_e}{m\Phi_i}$	$\sqrt{1+\left(\frac{\Phi_i \cdot m\Phi_e}{\Phi_e \cdot m\Phi_i}\right)^2}$	$100\,\frac{m_E}{E}$ %
0,0	1,00	1,000	1,41	∞
0,1	1,26	0,853	1,47	10,3
0,2	1,59	0,736	1,54	5,4
0,3	2,00	0,644	1,63	3,8
0,4	2,51	0,570	1,75	3,1
0,5	3,16	0,512	1,90	2,7
0,6	3,98	0,465	2,10	2,5
0,7	5,01	0,428	2,37	2,4
0,8	6,31	0,399	2,72	2,4
0,9	7,94	0,376	3,15	2,4
1,0	10,00	0,357	3,68	2,6
2,0	100,00	0,293	29,15	10,2

Die durch das Filter gelangende Strahlung von der Intensität Φ_i besteht aus dem Licht der Hauptlinie von der Intensität Φ_{i_H} und dem der Nebenlinien Φ_{i_N}:

$$\Phi_{i_{H+N}} = \Phi_{i_H} + \Phi_{i_N}.$$

Bei Durchtritt durch das Meßobjekt werden die Bestandteile von $\Phi_{i_{H+N}}$ verschieden nach dem Lambertschen Gesetz geschwächt, nämlich die Hauptlinie

$$\Phi_{e_H} = \Phi_{i_H} \cdot 10^{-\varepsilon_H cd}$$

und die Nebenlinien

$$\Phi_{e_N} = \Phi_{i_N} \cdot 10^{-\varepsilon_N cd},$$

[7]) l. c. [6]).

weil ε (gefärbte Stoffe) von der Wellenlänge abhängt. Man mißt im Kolorimeter die Summe der geschwächten Lichter $\Phi_{e_{H+N}}$

$$\Phi_{e_{H+N}} = \Phi_{e_H} + \Phi_{e_N} = \Phi_{i_H} \cdot 10^{-\varepsilon_H cd} + \Phi_{i_N} \cdot 10^{-\varepsilon_N cd}.$$

Aus dem eingestellten $\Phi_{i_{H+N}}$ und dem abzulesenden $\Phi_{e_{H+N}}$ ergibt sich die scheinbare Extinktion E_{H+N} nach dem Lambertschen Gesetz:

$$E_{H+N} = \log \frac{\Phi_{i_{H+N}}}{\Phi_{eH+N}} = \log \frac{\Phi_{i_H} + \Phi_{i_N}}{\Phi_{i_H} \cdot 10^{-\varepsilon_H cd} + \Phi_{i_N} \cdot 10^{-\varepsilon_N cd}}.$$

Diese Gleichung wird so umgeformt, daß in ihr die wahre Extinktion E_H ($= \varepsilon_H cd$) für die Hauptlinie auftritt:

$$-E_{H+N} = -E_H + \log \frac{1 + (\Phi_{i_N}/\Phi_{i_H}) \cdot 10^{E_H [1-(E_N/E_H)]}}{1 + (\Phi_{i_N}/\Phi_{i_H})}.$$

Der relative Fehler infolge der Nebenlinien ist dann gleich

$$\frac{E_H - E_{H+N}}{E_H} = \log \frac{1 + (\Phi_{i_N}/\Phi_{i_H}) \cdot 10^{E_H \left[1-(E_N/E_H)\right]}}{1 + (\Phi_{i_N}/\Phi_{i_H})} - \frac{}{E_H}$$

Th.-W. Schmidt[8]) hat den Fehler nach dieser Formel für eine Anzahl von Fällen ausgerechnet und daraus empirisch ein Nomogramm entwickelt, mit dessen Hilfe man schnell den prozentischen Fehler für jede gemessene Extinktion ermitteln kann, wenn man das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_N/\varepsilon_H$ für den gemessenen Stoff kennt. Das Nomogramm gilt für eine Störintensität von 0,6% der Intensität der Hauptlinie. Für andere Störintensitäten müssen weitere Nomogramme vorhanden sein, oder man muß den Fehler entsprechend der angegebenen Gleichung berechnen.

c) Praktische Prüfung.

Das Instrument wurde in jeder Hinsicht praktisch geprüft: Es wurde einerseits die Gleichheit der Küvetten durch Austauschen ohne und mit gleichem Inhalt untersucht (Beispiel Tab. 3), andererseits die Reproduzierbarkeit der Anzeige durch dauernde Wiederholung von Messungen an gleichen Stoffen. Die absolute Genauigkeit wurde mit einer Normalextinktionslösung aus gleichen molaren Mengen Kupfersulfat und Kaliumchromat in 2 n-Ammoniak, deren Extinktionskurve genau bekannt ist, geprüft. Fig. 2 zeigt eine Verdünnungsreihe dieser

[8]) l. c. [6]).

Lösung, und zwar als Abszisse die berechnete, als Ordinate die gemessene Extinktion. Kurve (A) wurde bei 1,5° max. Divergenz mit verbessertem Grünfilter im neuen Kolorimeter gemessen, Kurve (B) mit einem anderen lichtelektrischen Kolorimeter mit Quecksilberlampe [9]), dessen Strahlengang kein telezentrisches Licht gibt und dessen Grünfilter mehr Nebenlicht durchläßt. Während errechnete und gemessene Extinktion für das neue Kolorimeter (A) gut übereinstimmen, zeigt das ältere Instrument (B) systematisch eine zu kleine Extinktion an.

Solche Verdünnungsreihen wurden auch von einigen anderen Stoffen aufgenommen. Wenn es darauf ankam, die Monochromasiefehler auszu-

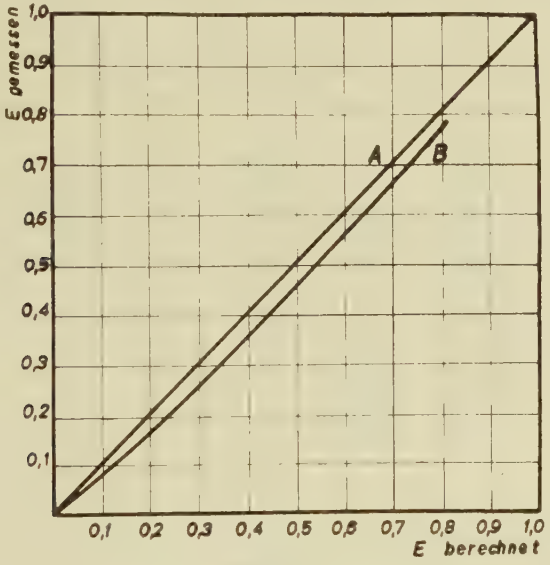

Fig. 2.
Extinktionsnormallösung.

schalten, wurden Verdünnungen von chinesischer Tusche in dest. Wasser verwendet, weil bei diesen grauen Lösungen $\varepsilon_N/\varepsilon_H$ fast $= 1$ und das Beersche Gesetz sehr gut erfüllt ist [10]). Ein Beispiel dieser Messungen zeigt Tab. 6.

Die erste Spalte gibt Volumenprozente der Meßlösung an. E_1 bis E_6 sind einzeln gemessene Extinktionen und E_m deren arithmetisches Mittel. Das Verhältnis des Mittelwertes der Extinktion zur Konzentration ist,

[9]) Ztschr. Instrumentenkunde **55** (1935) S. 336 u. 357.
[10]) Lange, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A **159** (1932) S. 277.

wie die letzte Spalte zeigt, innerhalb $2^1/_2\%$ konstant. Im günstigen Meßbereich, d. h. etwa zwischen E = 0,1 und 1,0 ist es innerhalb $1^1/_2\%$ konstant. Die Streuung der Einzelablesungen um den Mittelwert beträgt in diesem Gebiet meist unter 1%, in wenigen Fällen bis 2%.

Ferner wurden Vergleichsmessungen mit anderen Photometern ausgeführt, besonders mit dem Spektralphotometer nach König-Martens und dem Stufenphotometer nach Pulfrich, letzteres ebenfalls mit einer Quecksilberlampe beleuchtet. Bei den durchgeführten Seriemessungen war die Streuung bei beiden Photometern größer als bei dem neuen Instrument. Das Stufenphotometer zeigt keine systematischen Abweichungen. Das Spektralphotometer nach König-Martens zeigte

Tabelle 6.

Konz.	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_m	$\frac{100 \cdot E_m}{\text{Konz.}}$
100	1,426	1,398	1,427	1,394	1,440	1,429	1,418	1,42
90	1,312	1,300	1,312	1,300	1,312	1,318	1,309	1,45
80	1,147	1,135	1,147	1,140	1,144	1,140	1,142	1,43
70	1,006	0,998	1,006	1,002	1,006	1,002	1,003	1,43
60	0,862	0,869	0,862	0,861	0,862	0,860	0,863	1,44
50	0,720	0,710	0,721	0,710	0,719	0,711	0,715	1,43
40	0,576	0,578	0,576	0,575	0,576	0,579	0,577	1,44
30	0,429	0,427	0,427	0,427	0,428	0,426	0,427	1,42
20	0,289	0,283	0,287	0,279	0,287	0,284	0,285	1,43
10	0,144	0,141	0,145	0,142	0,145	0,140	0,143	1,43
5	0,072	0,071	0,072	0,071	0,071	0,070	0,071	1,42

geringe Tendenz zu niedrigeren Werten, die wohl auf die kleinere Divergenz dieses Instrumentes zurückzuführen ist, die sich bei dem neuen Instrument zwar ebenso erreichen läßt, aber dann ein Spiegelgalvanometer höherer Empfindlichkeit bedingt. Außerdem unterscheiden sich die beiden mit Hg-Lampe und Filtern arbeitenden Instrumente von dem mit weißer Lampe und Monochromator ausgerüsteten König-Martensschen Apparat durch die Art ihrer Monochromasiefehler.

Die Ergebnisse der praktischen Prüfung sind der Fehlerrechnung zugrundegelegt oder stimmen mit ihr überein.

Farbmessungen an Zuckerprodukten.

1. Herstellung der Lösungen.

Für die genaue Farbuntersuchung kommen nur Lösungen in Frage, da feste Produkte wegen Einflusses der Oberflächenstruktur u. a. nicht

einwandfrei meßbar sind [11]). Die Farbkonzentration der Lösung muß so gewählt werden, daß sie mit den vorhandenen Küvettendicken in dem nach der Fehlerberechnung günstigen Bereich von ca. E = 0,1—1,0 liegt. Lösungen, die Extinktionskoeffizienten über 1,0 aufweisen, müssen darum verdünnt werden.

Die Messung der Farbe wird durch vorhandene Trübung gestört, weil diese ebenfalls das durchgehende Licht vermindert. Trübung muß darum entfernt werden. Andererseits ist die Kenntnis der Trübung so wichtig wie die der Farbe, weshalb man sie bei Gelegenheit der Farbmessung ebenfalls stets bestimmen sollte. Die Messung der Trübung wird aber, gleichgültig ob man sie im durchgehenden oder im Tyndall-Licht ausführt, durch die Farbabsorption gestört. Man hat Formeln zur Elimination der gegenseitigen Störungen angegeben, die aber nur unter bestimmten Bedingungen gelten. Am einfachsten ist es, durch Absorptionsmessung

Tabelle 7.

3 Einwaagen von gleichem Zucker mit Wasser übergossen, nach verschiedenen Zeiten durch Schütteln gelöst (60%) und zu gleicher Zeit gemessen.

Stunden vor dem Lösen	E_{436}
0	0,490
1	0,494
5	0,491

erst Farbe + Trübung, dann nach Filtration die Farbe zu bestimmen. Die Differenz gibt die Trübung an [12]).

Wenn das zu untersuchende Produkt fest ist, wird es durch Schütteln in heißem dest. Wasser gelöst. H. H. Peters und F. P. Phelps geben ganz besondere Vorschriften für diese Auflösung [13]): Das Wasser soll siedend heiß sein. Schon beim Zugießen des Wassers muß geschüttelt werden, damit möglichst gleiche Bedingungen innegehalten werden. Einflüsse des Lösungsvorganges auf die Farbe konnten allerdings bei den angestellten Vorversuchen nicht bemerkt werden, z. B. zeigten Lösungen, die nach einigem Stehen erst geschüttelt wurden und solche, die schnell gelöst wurden, gleiche Farbe.

[11]) Dědek, Ztschr. Zuckerind. Cechoslovak. Rep. **49** (1924/25) S. 78; Lundén, Reuterskiöld u. Stare, Förhandlingar vid Svenska Sockerfabriksdirigenternas Förenings, Årsmöte 1926.

[12]) Balch, Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **3** (1931) S. 124; u. a.

[13]) Bur. Standards Techn. Paper Nr. 338, **21** (1927) S. 38.

Für die weiter unten beschriebenen Versuche wurde eine roh gewogene Menge des Zuckers mit einer abgemessenen Menge heißen Wassers übergossen und durch Schütteln in der Schüttelmaschine gelöst. Eine besondere Vorschrift scheint nicht notwendig zu sein.

a) Trübe Lösungen.

Die erhaltene Lösung ist zum Messen nicht geeignet, weil sie Luftblasen fest in sich hält und durch grobe Suspensionen verunreinigt ist. Sie muß darum grob filtriert werden [14]). Einige Autoren schlagen Filtration durch ein Tuch, andere durch gewöhnliches Papierfilter vor. Für diese Versuche wurden die Auflösungen durch ein Filter Schleicher & Schüll 597 genutscht. Das Filtrat verliert schnell die Luftblasen; wenn nicht, so erreicht man ihre Beseitigung durch Aufgießen von etwas Aetherdampf und Schütteln. Es sieht bei fast allen Rohzuckern ziemlich trübe aus.

b) Klare Lösungen.

Ein anderer Teil der hergestellten Auflösung muß für die reine Farbmessung klar filtriert oder geschleudert [15]) werden. Manche Autoren verwenden dazu dichte Papierfilter, andere Filter mit Kieselgur. H. H. Peters und F. P. Phelps [16]) verwenden Goochtiegel mit besonders gereinigtem Asbest, weil sie, wie auch viele andere, auf dem Standpunkt stehen, daß Kieselgur auch Farbe durch Adsorption entferne. Da die von H. H. Peters und F. P. Phelps vorgeschriebene Reinigung des Asbestes umständlich erscheint, findet man sie trotz der inzwischen vorgeschlagenen Vereinfachungen in der Literatur kaum angewendet. Eine Schwierigkeit liegt auch in der Beschaffung der richtigen Asbestsorte. In der vorliegenden Arbeit wurde besonders aus letzterem Grunde davon Abstand genommen, die Anwendbarkeit dieser Methode noch einmal zu prüfen.

Es wurden Filtrationsversuche mit Kieselgur gemacht, bei denen es besonders darauf ankam, festzustellen, ob tatsächlich Farbe adsorbiert wird, ob die Trübung genügend entfernt wird und ob die Filtrate reproduzierbar hergestellt werden können (s. Tab. 8—10).

Es wurden die Filtermittel, die Dicke der Filterschicht und die Häufigkeit der Filtration variiert und dabei die Abnahme der Absorption festgestellt, die ein Maß für die Klärung ist, der sich allerdings eine

[14]) Peters u. Phelps, l. c. [13]).

[15]) Lundén, Ztrbl. Zuckerind. **36** (1928) S. 575.

[16]) l. c. [13]); s. a. Brewster u. Phelps, Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **2** (1930) S. 373; Bur. Standards Journ. Res. **10** (1932) S. 365.

etwaige entfärbende Wirkung des Filtermediums überlagert, wie sie dem Kieselgur häufig zugeschrieben wird[17]).

Die Annahme selektiver Adsorption wird meist damit begründet, daß sich der Farbton der Zuckerlösungen nach Filtration durch Kieselgur etwas ändert. Es wird jedoch dabei übersehen, daß auch rein mechanische Filtration (d. h. Entfernung aller Teilchen oberhalb einer gewissen

Tabelle 8.

Absorptionsänderung einer 30%igen Rohzuckerlösung nach verschiedenen Filtrationen.

Filter	ε_{blau}	$\frac{\varepsilon_{blau}}{\varepsilon_{gelb}}$
Hartfilter S. & S. 575, 2mal	0.574	4,22
Hartfilter S. & S. 575, 4mal	0,567	4,23
Hartfilter S. & S. 575, 6mal	0,567	4,50
Kieselgur (10 % d. Trockensubst.) + Hartfilter S. & S. 575	0,545	5,00

Größe) allgemein eine Aenderung des Farbtons mit sich bringt (s. Tab. 8). Durch Filtrationsversuche an trüben Lösungen kann kein Beweis für selektive Adsorption erbracht werden, denn der Adsorptionseffekt würde sich dem Filtrationseffekt überlagern und ist deshalb nicht für sich zu

Tabelle 9.

Einfluß der Gurmenge auf die Absorption einer 3%igen Melasselösung.

% Kieselgur (Hyflosupercel), bezogen auf Trockensubstanz	ε_{blau}	$\frac{\varepsilon_{blau}}{\varepsilon_{gelb}}$
10	0,374	4,20
20	0,371	4,36
50	0,368	4,38
200	0,368	4,38

erkennen. Wenn man die Adsorption untersuchen will, muß man von klaren Lösungen ausgehen und diese mit Kieselgur behandeln. Man kann auch so vorgehen, daß man Filtrationsversuche mit verschiedener Dicke

[17]) Bardorf, Int. Sugar Journ. **19** (1917) S. 306; Brewster u. Phelps, Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **2** (1930) S. 373; Bur. Standards Journ. Res. **10** (1932) S. 365; Peters u. Phelps, Bur. Standards Techn. Paper Nr. 338, **21** (1927) S. 308; Lundén, l. c.; Maštalíř, Ztschr. Zuckerind. Cechoslovak. Rep. **56** (1931/32) S. 205 u. 337; Smith, Int. Sugar Journ. **27** (1925) S. 381.

der Kieselgurschicht vornimmt. Die Filter wirken dann, vorausgesetzt, daß ein gewisses Mindestmaß der Schichtdicke vorhanden ist, in mechanischer Hinsicht vollkommen gleichartig. Die Adsorption dagegen ist abhängig von der Menge des Filtermittels. Bei Steigerung der Kieselgurmenge (Tab. 9) bzw. bei Wiederholung der Filtration durch ein vollkommen gleiches Filter mit frischer Kieselgur (Tab. 10) muß darum die Klärung, sobald die notwendige Schicht vorhanden ist, konstant bleiben. Die Adsorption dagegen müßte weiter fortschreiten. Die Tab. 8—10 zeigen aber, daß die Lichtabsorption nach Vorhandensein einer gewissen notwendigen Gurmenge von weiteren Ueberschüssen nicht abhängt. Damit ist erwiesen, daß die hier verwendete Kieselgur praktisch keine adsorbierende Wirkung für die Zuckerfarbstoffe hat.

Tabelle 10.

Einfluß der Filtration auf die Absorption einer 60%igen Rohzuckerlösung.

Filtration	ε_{546}	ε_{578}	$\frac{\varepsilon_{546}}{\varepsilon_{578}}$
vollkommen unfiltriert	0,696	0,593	1,17
1mal durch 1 Filter S. & S. 587	0,621	0,481	1,29
1mal durch 2 Filter S. & S. 602 + 3 g Kieselgur (Speedex)	0,426	0,301	1,41
2mal durch 2 Filter S. & S. 602 + 3 g Kieselgur (Speedex)	0,417	0,294	1,41
3mal durch 2 Filter S. & S. 602 + 3 g Kieselgur (Speedex)	0,422	0,296	1,42

Die Reproduzierbarkeit der Klärung ist von einer Mindestmenge ab durch die Unabhängigkeit von der Gurmenge gewährleistet. Das Maß der Klärung wurde für ausreichend befunden, weil die filtrierten Lösungen dem Augenschein nach stets klar waren.

Nach diesen Erfahrungen war kein Grund vorhanden, von der einfachen Kieselgurfiltration abzusehen, und zwar wurde für alle im folgenden beschriebenen Messungen die Gursorte „Speedex" der Dicalite-Company verwendet.

Es wurden (bei den Serienversuchen) 5 g Kieselgur mit der Lösung kurz geschüttelt; die Lösung wurde dann in einer Nutsche von 15 cm ∅ auf zwei übereinanderliegende Filter Nr. 602 h von Schleicher & Schüll gegossen und unter vermindertem Druck filtriert. Die Filtrationsdauer hängt von den schleimigen Verunreinigungen des Produktes ab, sie beläuft sich auf 1—6 Stdn. Nochmalige Filtration in gleicher Weise ändert nichts, wie Tab. 10 zeigt.

Der Begriff „klare Lösung“ ist bei dieser Arbeitsmethode durch die Filtrationsweise definiert; man kann aber von einem bestimmten Zustand der Lösung insofern sprechen, als Teilchen von gewisser Größe ab fehlen. Andere schlugen vor, jeweils so lange zu filtrieren, bis die Lösung „blank“ aussieht, oder bis in der Dunkelkammer bei Bogenlicht kein Tyndallkegel mehr erscheint. Der Begriff „blank“ ist aber sehr undefiniert und ebenso die Dunkelkammerprobe. Zum völligen Verschwinden kann man das Tyndall-Licht durch Filtrieren doch nicht bringen — für verfeinerte Methoden ist selbst reines Wasser nicht optisch leer. Außerdem fragt es sich, von welcher Teilchengröße an man

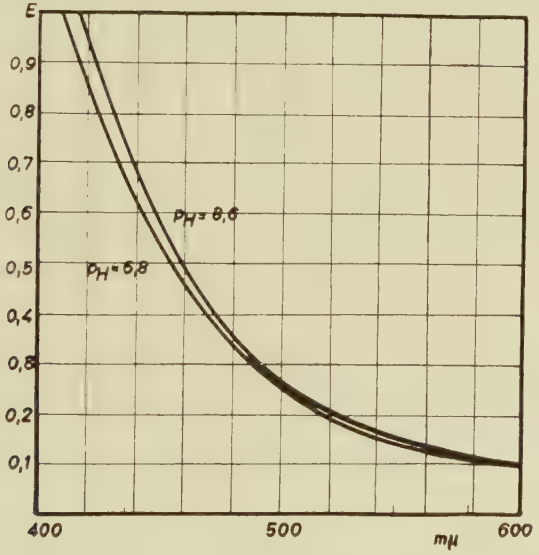

Fig. 3.
Rohzuckerlösung bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.

gefärbte Teilchen als kolloidale Farbe bzw. als Trübung ansehen soll. Die Resultate sind also von der Definition der Begriffe Farbe und Trübung abhängig. Da die Lösungen, wenn sie in der angegebenen Weise mit Speedex filtriert wurden, stets zufriedenstellend blank erschienen, wird in folgendem die verbleibende Absorption als Farbe, die Differenz zur ganzen Absorption als Trübung bezeichnet, wobei man sich bewußt bleiben muß, daß in Wirklichkeit beide ineinander übergehen.

2. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration.

Die Extinktionskurve von Zuckerlösungen hängt von der Wasserstoffionenkonzentration ab (Fig. 3).

Die untersuchten Zucker schwankten im pH (mit Wasserstoff- und Kalomelelektrode gemessen) zwischen 8,0 und 8,8 (s. Tab. 16), so daß sich die Frage ergibt, ob es ratsam ist, sie bei dem jeweiligen pH zu messen, oder ein Normal-pH zu wählen, etwa nach Vorschlag von P. Honig pH = 7, indem man unter Tüpfeln mit Indikator Salzsäure zu den Lösungen fügt, bis sie neutral sind. Nach H. Lundén[18]) ist es vorteilhaft, die Spektralkurven bei zwei verschiedenen pH aufzunehmen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lösungen wegen der Geringfügigkeit der Abweichungen bei ihrem jeweiligen pH belassen. Wenn von einem Zucker mehrere Verdünnungen gemessen wurden, wurde aber auf Konstanz des pH innerhalb der Verdünnungsreihe geachtet. Zu diesem Zweck wurde die Verdünnungsflüssigkeit auf den pH des Zuckers gebracht. Kleine Verschiedenheiten wirken sich dabei wegen der Pufferung der Rohzuckerlösung nicht aus.

Tabelle 11.

Abhängigkeit der Extinktion einer 60%igen Rohzuckerlösung von der Meßtemperatur (Mittel aus mehreren Messungen).

Temp.	0° C	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C	60° C
ε_{436}	0,636	0,639	0,643	0,640	0,637	0,634	0,735

3. Einfluß der Temperatur.

Das Lösen in fast siedendem Wasser ist, wie Vergleichsversuche zeigten, ohne Einfluß auf die Farbe. H. H. Peters und F. P. Phelps[19]) schreiben sogar siedendes Wasser zum Lösen vor, und das ist auch deshalb angebracht, weil sich das Produkt schneller löst und warm schneller filtriert. Wenn die Lösung meßbar weiter verdünnt werden soll, muß sie dazu natürlich auf die Eichtemperatur des Meßgerätes gekühlt werden. Die Temperatur, bei der sie gemessen wird, ist dagegen gleichgültig, da, wie Tab. 11 zeigt, die in Frage kommenden Temperaturkoeffizienten sich offenbar aufheben.

4. Einfluß des Alters.

Innerhalb eines Tages wurde bei Aufbewahren der Lösung in einer Glasstöpselflasche nie eine Farbänderung festgestellt. Bis zum nächsten Tage traten dagegen öfter kleine Extinktionsänderungen ein, die bei verschiedenen Zuckern ganz verschieden waren und wahrscheinlich auf kolloide Veränderungen, ferner auf Mikrobentätigkeit zurückzuführen sind.

[18]) Ztrbl. Zuckerind. **33** (1925) S. 1013; ebenda **35** (1927) S. 551; u. a.
[19]) l. c. [13]).

In der Literatur sind angeblich unveränderlich haltbare Standardlösungen aus Zuckerfarben angegeben, die mit Formalin oder Natriumfluorid desinfiziert sind; es zeigte sich aber, daß Rohzuckerauflösungen sich auch mit Formalinzusatz etwas verändern. Da bei der Anwendung dieses Kolorimeters keine Standardlösungen nötig sind, bestand kein Grund, die Frage der Konservierung näher zu untersuchen. Die zu untersuchenden Lösungen wurden am Tage der Auflösung, spätestens am nächsten Tage gemessen.

5. Einfluß der Saccharosekonzentration.

Da die Farbe gelöster Stoffe von dem Lösungsmittel abhängig sein kann, war zu untersuchen, ob sich große Zuckermengen in der Lösung auf die Farbstoffe auswirken. Es wurden deshalb gleiche 60%ige Roh-

Tabelle 12.

Einfluß der Saccharosekonzentration.

% Raffinadegehalt der Verdünnungslösung	% Saccharosegehalt der Meßlösung	E_{436}
60	60	0,740
30	46	0,743
0	34	0,747

zuckerlösungen 1. mit 60%iger Raffinadelösung, 2. mit 30%iger Raffinadelösung, 3. mit Wasser auf doppeltes Volumen verdünnt und jeweilig gegen Lösungsmittel gleicher Konzentration gemessen. Es ergab sich keine meßbare Abhängigkeit. Beispiel: Tab. 12.

Trotzdem ist es bei Vergleichen sicher richtiger, die Konzentration konstant zu halten, denn es ist möglich, daß sich manche Zucker anders verhalten. Es fragt sich nun, welche Saccharosekonzentration man als Normalkonzentration wählen soll. Eine niedrige Konzentration kommt nicht in Frage, weil man von hellen Zuckerprodukten unbedingt starke Lösungen herstellen muß, um sie gut messen zu können. Gegen eine hohe Konzentration sprechen solche Gründe nicht, denn zu stark gefärbte Lösungen kann man sehr einfach durch definierte Verdünnung mit einer Lösung von guter Raffinade auf jede Helligkeit bringen, ohne die Saccharosekonzentration zu ändern. Für einen hohen Saccharosegehalt spricht auch die Beobachtung von J. F. Brewster und F. K. Phelps[20]), daß Zucker eine schützende Wirkung auf die Kolloide unter den Farbstoffen ausübt.

[20]) l. c. [16]).

Bei den hier ausgeführten Serienuntersuchungen wurden die Saccharosekonzentrationen auf $60 \pm 2\%$ konstant gehalten*). Die Lösungen werden durch Einwägen am besten zunächst auf etwas über 60% gebracht und nach dem Filtrieren refraktometrisch gemessen. Sie sind nach der Filtration meßfertig, außer, wenn sie für eine genaue Messung zu dunkel sind. In diesem Falle müssen sie mit 60%iger Raffinadelösung verdünnt werden, wozu (wegen der hohen Viskosität, die die Eichung von Auslaufmeßgefäßen unsicher macht) ein kleiner Meßkolben bei der Eichtemperatur bis zum Strich mit der Ausgangslösung gefüllt, der Inhalt quantitativ mit Raffinadelösung in einen entsprechend größeren Meßkolben gespült und dieser mit Raffinadelösung aufgefüllt wurde. Zur Herstellung der Raffinadelösung wurde reinste Würfelraffinade in heißem dest. Wasser gelöst; nach Beimischen von etwas Kieselgur wurde die erhaltene Lösung durch ein Hartfilter filtriert und durch Verdünnen mit Wasser auf 60% eingestellt. Zur Konzentrationskontrolle diente ausschließlich das Refraktometer. Die Genauigkeit dieser Konzentrationsbestimmung beträgt $\pm 0{,}5\%$, ist aber bei Rohzuckern durch vorhandenen Nichtzucker beeinflußt, was jedoch unberücksichtigt bleiben kann.

6. Anwendbarkeit des Beerschen Gesetzes.

Da die Lösungen wegen der großen auftretenden Farbunterschiede nicht bei einheitlicher Konzentration der zu messenden Produkte bestimmt werden können, ist es notwendig, die Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration zu untersuchen.

Im einfachsten Fall ist die Extinktion einer Lösung ihrer Volumenkonzentration an der färbenden Substanz entsprechend dem Beer schen Gesetz

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

proportional. Das Beersche Gesetz ist nur bei solchen Lösungen erfüllt, in denen die Eigenschaften der färbenden Moleküle nicht mit der Konzentration veränderlich sind, sondern in denen sich eine Konzentrationsänderung nur darin äußert, daß sich der Abstand zwischen den Molekülen verändert.

Einzelne Autoren behaupten, besonders was Zuckerlösungen betrifft, daß das Beersche Gesetz in trüben Lösungen nicht erfüllt sei. H. H. Peters und F. P. Phelps[21]) geben an, daß es nur in Lösungen, die durch in bestimmter Weise vorbehandelten Asbest filtriert sind, in kleinen Bereichen stimme.

*) Es verwenden z. B. Balch 50 Bx, Bardorf 10 Bx, Brewster 60 Bx, Honig 55 Bx. Meist ist keine Konzentration vorgeschrieben.

[21]) l. c. [13]).

Theoretisch legten E. Landt und H. Witte[22]) an Hand des Strahlungsgesetzes von Rayleigh dar, daß das Beersche Gesetz bei geringer Trübung rein rechnerisch seine Gültigkeit behält, weil die durch Trübung verursachte Schwächung des durchgehenden Lichtes ebenso durch eine Exponentialfunktion darstellbar ist wie die Schwächung durch Absorption. B. Lange[23]) bestätigte das, indem er experimentell die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes an einigen kolloidalen Lösungen nachwies. Auch Verf. hat das Beersche Gesetz bei vielen kolloidalen Substanzen, z. B. an chinesischer Tusche, erfüllt gefunden.

Die Frage der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in klaren und trüben Zuckerlösungen ist in der Literatur häufig diskutiert worden[24]). Da keine Klarheit darüber besteht, wurden erneut Untersuchungen angestellt:

Aus dem Beerschen Gesetz ergibt sich

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{E_1}{E_2}.$$

Es liegt nahe, diesen Ausdruck zur Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zu verwenden, indem man die Extinktionen zweier Lösungen bekannter Volumenkonzentration bei gleicher Schichtdicke mißt.

Von den in Tab. 16 aufgeführten 48 Rohzuckern wurden je eine trübe und eine klare Verdünnungsreihe hergestellt, die die Ausgangslösung von 60 Bx und ihre 2-, 4-, 8-, 16-, 32-fachen Verdünnungen umfaßte. Bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes müssen sich also die Extinktionen verhalten wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_4$ usw.

Die Meßergebnisse von drei Rohzuckern mit verschiedenem Verhalten sind in Tab. 13—15 für ihre trübe und klare Lösung wiedergegeben. Die Spalte c gibt das Verdünnungsverhältnis an, wobei c = 1 immer die Ausgangslösung von 60 Gew.-% Rohzuckergehalt bedeutet. Die fettgedruckten Zahlen geben die Extinktionen an, die für die Verdünnung der betreffenden Horizontalreihe bei den drei Wellenlängen gemessen wurden. Die anderen Zahlen geben die Extinktionen an, die sich aus der ge-

[22]) Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. **84** (1934) S. 450.

[23]) Ztschr. physikal. Chem. Abt. A **159** (1932) S. 277.

[24]) Balch, Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **3** (1931) S. 124; Brewster, Journ. Res. Nat. Bur. Standards **16** (1936) S. 349; Maštalíř, l. c. [17]); Peters u. Phelps, l. c. [13]); Ružička, Ztschr. Zuckerind. Cechoslovak. Rep. **53** (1928/29) S. 392; Šandera, ebenda **57** (1932/33) S. 44; Sorgato, Ind. Saccar. Ital. **27** (1934) S. 210 u. 447.

messenen Extinktion der gleichen Vertikalreihe bei Gültigkeit des Beer-schen Gesetzes für die Verdünnung der Horizontalreihe ergeben müßte.

Bei Gültigkeit des Beer schen Gesetzes müssen also die Zahlen jeder Horizontalreihe innerhalb eines Spektralbereiches übereinstimmen.

Der prozentuale zufällige Fehler, mit dem jede Zahl behaftet sein kann, ist der, der sich für die fettgedruckte Zahl der betr. Vertikalreihe aus der Kurve A (für konstantes Netz) von Fig. 1 ergibt. Die Zahlen einer Horizontalreihe sind also in bezug auf die Beurteilung der Abweichungen nicht gleichwertig.

Tab. 13 zeigt sowohl für trübe als für klare Lösung gute Uebereinstimmung der Zahlen in den Horizontalreihen. Die Streuung liegt bis

Tabelle 13.

Verdünnungsreihe A.

c	436 $m\mu$					546 $m\mu$					578 $m\mu$				
						E trübe									
1	> **3**	—	—	—	—	**0,913**	0,918	0,928	0,928	0,928	**0,680**	0,688	0,692	0,696	0,688
1/2	—	**1,67**	1,70	1,69	1,67	0,457	**0,459**	0,464	0,464	0,464	0,340	**0,344**	0,346	0,348	0,344
1/4	—	0,835	**0,849**	0,844	0,836	0,228	0,230	**0,232**	0,232	0,232	0,170	0,172	**0,173**	0,174	0,172
1/8	—	0,418	0,424	**0,422**	0,418	0,114	0,115	0,116	**0,116**	0,116	0,085	0,086	0,086	**0,087**	0,086
1/16	—	0,209	0,212	0,211	**0,209**	0,057	0,057	0,058	0,058	**0,058**	0,043	0,043	0,043	0,043	**0,043**
						E klar									
1	> **3**	—	—	—	—	**0,659**	0,660	0,664	0,672	0,672	**0,438**	0,442	0,436	0,432	0,448
1/2	—	**1,57**	1,55	1,55	1,54	0,330	**0,330**	0,332	0,336	0,336	0,219	**0,221**	0,218	0,216	0,224
1/4	—	0,785	**0,776**	0,774	0,768	0,165	0,165	**0,166**	0,168	0,168	0,110	0,111	**0,109**	0,108	0,112
1/8	—	0,392	0,388	**0,387**	0,384	0,082	0,082	0,083	**0,084**	0,084	0,055	0,055	0,055	**0,054**	0,056
1/16	—	0,196	0,194	0,193	**0,192**	0,041	0,041	0,042	0,042	**0,042**	0,027	0,028	0,027	0,027	**0,028**

auf vereinzelte Werte innerhalb der Fehlergrenzen und zeigt keine bevorzugte Richtung. Von dem verwendeten Zucker (Nr. 29 der Tab. 16) wird also das Beer sche Gesetz im gemessenen Bereich erfüllt.

Tab. 14 (Rohzucker Nr. 28) zeigt für die klare Lösung das gleiche Bild. Für die trübe Lösung zeigt dagegen jede Horizontalreihe stark nach rechts abfallende Werte. Eine derartig starke Abweichung vom Beer schen Gesetz wurde bei keinem anderen Zucker festgestellt. Daß die Abweichungen tatsächlich durch den abfiltrierbaren Teil dieser Zuckerlösung bedingt sind, ist vollkommen sicher, weil insgesamt fünf Messungen zu verschiedenen Zeiten und stets aus erneut hergestellter Lösung das gleiche Resultat gaben. Bemerkenswert ist bei diesem Zucker auch die extrem hohe Trübung im Verhältnis zur Farbe. Sonst wurden an ihm keine Anomalien beobachtet.

Tab. 15 (Rohzucker Nr. 9) zeigt den Fall, daß weder die trübe noch die klare Lösung das B e e r sche Gesetz erfüllt.

Dieser letztere Fall ist weitaus der häufigste. Allerdings sind die Abweichungen meist noch kleiner und wegen der Fehler des Apparates ziemlich unsicher feststellbar.

Für genaue Messungen über die Gültigkeit des B e e r schen Gesetzes muß man anders verfahren, denn da die Extinktion infolge spektraler Verunreinigungen des Lichtes mit einem systematischen Fehler behaftet ist, dessen Größe nicht proportional E ist, kommt man bei dieser Methode zu Trugschlüssen. Man muß deshalb alle Konzentrationen bei gleicher Extinktion, d. h. mit gleichem Fehler messen. Das kann man durch Ver-

Tabelle 14.

V e r d ü n n u n g s r e i h e B.

c	436 mμ					546 mμ					578 mμ				
						E trübe									
1	> 2	2,04	1,768	1,696	—	**0,824**	0,698	0,524	0,464	—	**0,672**	0,554	0,396	0,352	—
1/2	—	**1,02**	0,884	0,848	—	0,412	**0,349**	0,262	0,232	—	0,336	**0,277**	0,198	0,176	—
1/4	—	0,510	**0,442**	0,424	—	0,206	0,175	**0,131**	0,116	—	0,168	0,139	**0,099**	0,088	—
1/8	—	0,255	0,221	**0,212**	—	0,103	0,087	0,066	**0,058**	—	0,084	0,069	0,049	**0,044**	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
						E klar									
1	**1,57**	1,55	1,55	1,54	—	**0,387**	0,386	0,388	0,384	—	**0,272**	0,272	0,268	0,272	—
1/2	0,785	**0,774**	0,775	0,770	—	0,193	**0,193**	0,194	0,192	—	0,136	**0,136**	0,134	0,136	—
1/4	0,392	0,387	**0,387**	0,385	—	0,097	0,097	**0,097**	0,096	—	0,068	0,068	**0,067**	0,068	—
1/8	0,196	0,193	0,193	**0,192**	—	0,048	0,048	0,048	**0,048**	—	0,034	0,034	0,034	**0,034**	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ändern der Schichtdicke erreichen, denn bei konstanter Extinktion ist entsprechend dem L a m b e r t - B e e r schen Gesetz

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{d_2}{d_1}.$$

Die absolute Größe der Extinktion ist bei diesen Untersuchungen belanglos. Es wurde darum folgendermaßen verfahren:

Von der zu untersuchenden Lösung wurde eine zweifache Verdünnung hergestellt. Die Lösung wurde im 1-cm-Trog, die Verdünnung im 2-cm-Trog in die beiden Halter des Kolorimeters gesetzt. Zunächst wurde der 1-cm-Trog in den Lichtweg gebracht und der entstehende Ausschlag mit dem Regulierwiderstand auf Vollausschlag (E = 0) eingestellt. Dann wurden die Tröge durch den Hebel vertauscht und der entstehende Ausschlag abgelesen. Ist dieser Ausschlag dem vorigen gleich (also auch E = 0), so ist das B e e r sche Gesetz erfüllt.

Das war auch bei einigen anorganischen Stoffen, die in dieser Weise untersucht wurden, der Fall; bei den Messungen an Rohzuckern dagegen war das Beersche Gesetz weder in der trüben noch in der klaren Lösung jemals vollkommen erfüllt, sondern kleine Abweichungen (1 bis 5% der Extinktion) wurden stets beobachtet, und zwar immer in der Art, daß die Farbe mehr als proportional der Verdünnung abnahm. Im Gelben und Grünen sind die Abweichungen oft kaum erkennbar, sie wurden deshalb hauptsächlich im Blauen bestimmt. Es ist also anzunehmen, daß beim Verdünnen der Rohzuckerlösungen Veränderungen beispielsweise kolloidchemischer Natur eintreten, die sich auf die Farbe auswirken.

Tabelle 15.

Verdünnungsreihe C.

c	436 mμ					546 mμ					578 mμ				
						$E_{trübe}$									
1/2	> 2	—	5,0	4,8	4,7	**1,58**	1,55	1,50	1,47	1,41	**1,19**	1,18	1,14	1,10	1,04
1/4	—	> 2	2,5	2,4	2,3	0,790	**0,774**	0,752	0,736	0,704	0,595	**0,591**	0,568	0,552	0,520
1/8	—	—	**1,24**	1,21	1,16	0,395	0,387	**0,376**	0,368	0,352	0,298	0,296	**0,284**	0,276	0,260
1/16	—	—	0,620	**0,606**	0,582	0,198	0,194	0,188	**0,184**	0,176	0,149	0,148	0,142	**0,138**	0,130
1/32	—	—	0,310	0,303	**0,291**	0,099	0,097	0,094	0,092	**0,088**	0,074	0,074	0,071	0,069	**0,065**
						E_{klar}									
1/2	> 3	—	4,48	4,38	4,19	**1,23**	1,20	1,17	1,14	1,07	**0,855**	0,852	0,832	0,808	0,752
1/4	—	> 2	2,24	2,19	2,10	0,615	**0,601**	0,586	0,572	0,536	0,428	**0,426**	0,416	0,404	0,376
1/8	—	—	**1,12**	1,09	1,05	0,308	0,300	**0,293**	0,286	0,268	0,214	0,213	**0,208**	0,202	0,188
1/16	—	—	0,560	**0,547**	0,524	0,154	0,150	0,147	**0,143**	0,134	0,107	0,107	0,104	**0,101**	0,094
1/32	—	—	0,280	0,274	**0,262**	0,077	0,075	0,073	0,071	**0,067**	0,053	0,053	0,052	0,051	**0,047**

Leider konnten nicht alle untersuchten Zuckerprodukte nach der zuletzt genannten Methode gemessen werden, weil zum Beginn der Arbeit nur ein Modell des Apparates vorhanden war, in das nur 3-cm-Tröge eingesetzt werden konnten. Auch die Farbfilter sind erst im Laufe der Untersuchungen verbessert worden.

Bei den im folgenden wiedergegebenen Untersuchungen wurde jeder Zucker bei günstiger Konzentration gemessen und durch mindestens eine, meist aber 3—6 Verdünnungen nach der zuerst beschriebenen Methode die Abweichung vom Beerschen Gesetz festgestellt. Bei der Umrechnung auf 1 g Trockensubstanz in 1 ccm wurde aber wegen der Belanglosigkeit der Abweichungen für technische Messungen trotzdem im allgemeinen das Beersche Gesetz verwendet. Höchstens für besondere Vergleiche, bei denen es auf kleine quantitative Unterschiede ankommt, oder für wissenschaftliche Untersuchungen lohnt es sich, z. B. durch graphische Extrapolation den Abweichungen vom Beerschen Gesetz Rechnung zu tragen.

7. Berechnung der Resultate.

Bei Verwendung eines normalen Galvanometers mit linearer Skala wird die Extinktion aus den den Lichtströmen Φ_i und Φ_e proportionalen Zeigerausschlägen α_i und α_e nach

$$E = \log \frac{\alpha_i}{\alpha_e}$$

berechnet, beim Multiflexgalvanometer wird sie direkt abgelesen.

Von ihr wird die durch einmalige Messung festgestellte Extinktion von Küvette und Lösungsmittel abgezogen, falls sie nicht schon bei der Messung durch Vergleichsküvette mit Lösungsmittel eliminiert worden war, wie es im allgemeinen empfehlenswert ist. Die so gefundene Extinktion der Farbmoleküle wird durch die Schichtdicke dividiert und so der Extinktionsmodul m gefunden. Man muß m nun noch auf eine Konzentration beziehen, am besten auf 1 g Trockensubstanz in 1 ccm Lösung und erhält ε. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$\varepsilon = m \cdot \frac{100}{Bx \cdot s}.$$

Wenn die Lösung zur Messung mit Raffinadelösung verdünnt worden war, muß m noch mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert werden. Bx (Brix) bedeutet den Gewichtsprozentgehalt der Ausgangslösung, der nach Vorschrift allgemein 60 ist. Das spez. Gewicht für jede Konzentration entnimmt man den Tabellen von Plato oder Domke. Für 60 Gewichtsprozent beträgt es 1,288.

8. Experimentelle Daten an Rohzuckern.

Tab. 16 gibt die nach diesen Vorschriften erhaltenen Farb- und Trübungsdaten für eine Anzahl von deutschen Rohzuckern der Kampagne 1936/37. Die Angabe, ob es sich um ein Erst- oder Nachprodukt handelt, findet sich in der 2. Spalte. Die Wasserstoffionenkonzentration und das Leitvermögen sind ebenfalls angegeben (3. und 4. Spalte). Die laufende Numerierung der Zucker (1. Spalte) erfolgte nach dem Farbeindruck der festen Zucker im weißen Licht für das Auge, der hauptsächlich durch die Absorption im Blauen bestimmt wird. Daß sich die tatsächliche Absorption im Blauen in der Tabelle dieser Reihenfolge nur wenig anpaßt (z. B. Nr. 7 vor 9, 10 und 11!), ist ein Zeichen, wie wenig zuverlässig solche Abschätzung eines kristallisierten Stoffes mit dem Auge ist. Der Extinktionskoeffizient für 436 mμ des dunkelsten Zuckers (Nr. 1) ist 8,257. Der hellste Zucker (Nr. 48) hat den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{436} = 0{,}519$. Da die untersuchten Rohzucker aus ganz verschiedenen deutschen Fa-

Tabelle 16.

Nr.	Produkt	pH (60 Bx)	LV·10⁷ (60 Bx; 20° C)	ε klar (Farbe) 436 mμ	546 mμ	578 mμ	ε trübe − ε klar (Trübung T) 436 mμ	546 mμ	578 mμ	Mittlere Trübung d. h. $\frac{2T_{436}+T_{546}+T_{578}}{4}$	$\frac{\varepsilon \text{ klar}_{436}}{\varepsilon \text{ klar}_{578}}$
1	II	8,7	2065	8,257	2,222	1,850	0,060	0,285	0,053	0,115	4,46
2	II	8,8	2462	6,990	1,622	1,117	0,190	0,250	0,243	0,218	6,26
3	II	8,4	1678	3,430	1,105	0,730	1,370	0,130	0,143	0,753	4,70
4	II	8,4	2565	2,950	0,889	0,597	1,300	0,244	0,239	0,771	4,94
5	II	8,5	1387	3,105	0,675	0,457	0,125	0,147	0,178	0,144	5,40
6	I	8,4	1072	2,553	0,682	0,437	0,052	0,018	0,065	0,047	5,84
7	I	8,0	703	1,688	0,433	0,302	0,082	0,055	0,051	0,067	5,59
8	I	8,7	1658	2,555	0,560	0,378	0,205	0,183	0,174	0,192	5,76
9	II	8,4	1830	3,954	1,037	0,735	0,229	0,298	0,282	0,259	5,38
10	I	8,0	1345	3,000	0,743	0,514	0,060	0,094	0,085	0,075	5,84
11	I	8,7	1311	3,450	0,760	0,510	0,240	0,311	0,299	0,272	6,77
12	I	—	703	1,328	0,296	0,198	0,121	0,107	0,119	0,117	6,71
13	I	8,3	1447	2,050	0,468	0,312	0,130	0,060	0,073	0,098	6,57
14	I	8,1	717	1,310	0,295	0,196	0,010	0,042	0,042	0,026	6,68
15	I	8,7	732	1,414	0,302	0,204	0,109	0,087	0,073	0,094	6,93
16	I	8,4	887	1,830	0,390	0,265	0,000	0,043	0,049	0,023	6,91
17	I	8,7	910	1,718	0,387	0,261	0,024	0,094	0,098	0,060	6,58
18	I	8,2	778	2,023	0,478	0,323	0,127	0,090	0,083	0,107	6,26
19	I	8,0	672	1,517	0,358	0,242	0,036	0,050	0,046	0,042	6,27
20	I	8,2	671	0,904	0,266	0,182	0,055	0,039	0,013	0,041	4,97
21	I	8,0	756	1,112	0,310	0,225	0,080	0,011	0,003	0,044	4,94
22	I	8,0	722	1,218	0,259	0,172	0,007	0,023	0,024	0,015	7,08
23	I	8,2	987	1,663	0,341	0,222	0,037	0,029	0,035	0,035	7,49
24	I	8,7	703	1,778	0,398	0,267	0,092	0,022	0,020	0,057	6,66
25	II	8,7	1587	3,340	0,784	0,539	0,080	0,075	0,076	0,078	6,20
26	I	8,8	868	1,496	0,397	0,280	0,091	0,077	0,068	0,082	5,34
27	I	8,3	677	1,122	0,271	0,186	0,103	0,047	0,046	0,074	6,03
28	I	8,7	724	0,668	0,167	0,117	0,212	0,189	0,173	0,196	5,70
29	I	8,3	894	1,399	0,285	0,189	0,117	0,111	0,108	0,113	7,40
30	I	8,3	849	1,355	0,300	0,202	0,087	0,037	0,037	0,062	6,70
31	I	8,4	1028	1,103	0,214	0,141	0,089	0,057	0,057	0,073	7,82
32	I	8,4	799	1,205	0,279	0,192	0,000	0,028	0,036	0,016	6,28
33	I	8,5	1272	1,762	0,396	0,259	0,208	0,065	0,067	0,137	6,80
34	I	8,2	668	0,892	0,215	0,152	0,065	0,065	0,061	0,064	5,87
35	I	8,7	817	1,310	0,300	0,207	0,026	0,029	0,029	0,027	6,33
36	I	8,2	635	0,792	0,163	0,108	0,040	0,054	0,054	0,047	7,33
37	I	8,3	656	1,186	0,262	0,171	0,202	0,160	0,156	0,180	6,94
38	I	8,1	648	1,192	0,317	0,224	0,115	0,080	0,069	0,095	5,32
39	I	8,1	628	0,883	0,176	0,116	0,000	0,037	0,037	0,019	7,61
40	I	8,7	821	1,217	0,248	0,163	0,103	0,072	0,073	0,088	7,47
41	I	8,7	642	1,008	0,210	0,138	0,095	0,077	0,074	0,085	7,30
42	I	8,4	614	0,974	0,191	0,127	0,027	0,068	0,067	0,047	7,67
43	I	8,4	729	0,778	0,192	0,135	0,000	0,021	0,024	0,011	5,76
44	I	8,2	715	1,026	0,236	0,161	0,003	0,033	0,034	0,018	6,37
45	I	8,6	617	0,832	0,205	0,140	0,030	0,028	0,027	0,028	5,94
46	I	8,2	635	0,744	0,231	0,168	0,052	0,030	0,034	0,042	4,43
47	I	8,2	446	0,699	0,161	0,109	0,100	0,070	0,059	0,082	6,41
48	I	8,2	532	0,519	0,105	0,071	0,094	0,062	0,054	0,076	7,31

briken stammen, kann man sagen, daß sie ein gutes Durchschnittsbild für deutsche Rohzucker der Kampagne 1936/37 geben. Höhere Extinktionskoeffizienten als 10 und tiefere als 0,5 dürften in Rohzucker-I- und -II-Produkten kaum vorkommen. Der Mittelwert ist $\varepsilon_{436} = 1{,}860$, $\varepsilon_{546} = 0{,}450$, $\varepsilon_{578} = 0{,}312$.

Um die Farbmenge behelfsmäßig mit einer Zahl auszudrücken, bedient man sich in der Praxis meist des Stammergrades. Ebenso kann man einen Extinktionskoeffizienten zur Angabe der Farbmenge wählen, am besten ε_{436}, weil bei dieser Wellenlänge des Quecksilberspektrums der

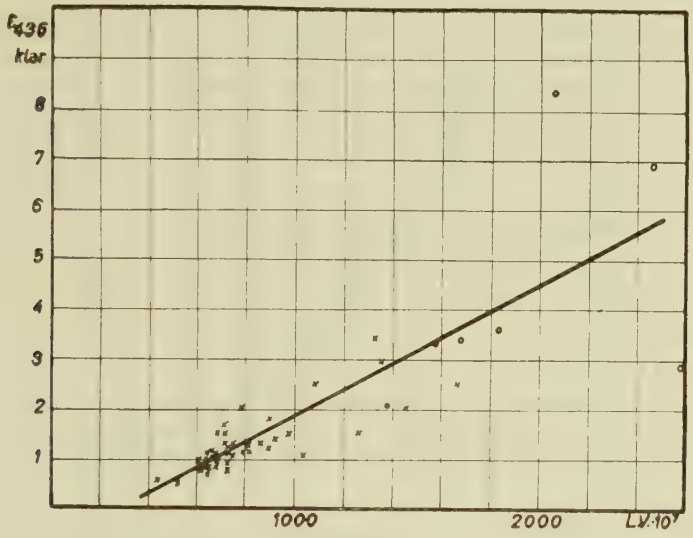

Fig. 4.
Farbe und Leitvermögen von Rohzuckerlösungen.

gelbe Farbton am besten erfaßt wird. Der Uebergang von dem in der Zuckerindustrie gewohnten zum exakteren physikalischen Farbmaß wird außerdem durch die Auswahl dieser Wellenlänge erleichtert, weil $10 \cdot \varepsilon_{436}$ gleich dem Stammergrad ist.

Farbmenge (dargestellt durch ε_{436}) und Leitfähigkeit lassen, wie Fig. 4 zeigt, einen Zusammenhang erkennen in der Weise, daß Produkte größerer Leitfähigkeit eine Tendenz zu höheren Extinktionskoeffizienten zeigen, d. h. je mehr anorganische Verunreinigungen ein Produkt enthält, umso mehr gefärbte organische enthält es auch. Die Nachprodukte, in der Figur als Kreise angezeigt, enthalten naturgemäß mehr anorganische

Verunreinigungen als Erstprodukte. Die starke Streuung zeigt aber deutlich, daß die Farbe ein besonderes Charakteristikum des Produktes ist.

Ueber die Farbtöne wird man unterrichtet, indem man ε für alle drei Wellenlängen oder die daraus gezeichneten Absorptionskurven vergleicht. Da die Form der Kurve sich auch mit der Menge an Farbstoff ändert, trägt man besser in logarithmischem Maßstab auf und erhält dann sogenannte typische Farbkurven, deren Form von der Menge unabhängig ist. Ein ebenso übersichtliches Bild erhält man, wenn man die Werte ε_{546}

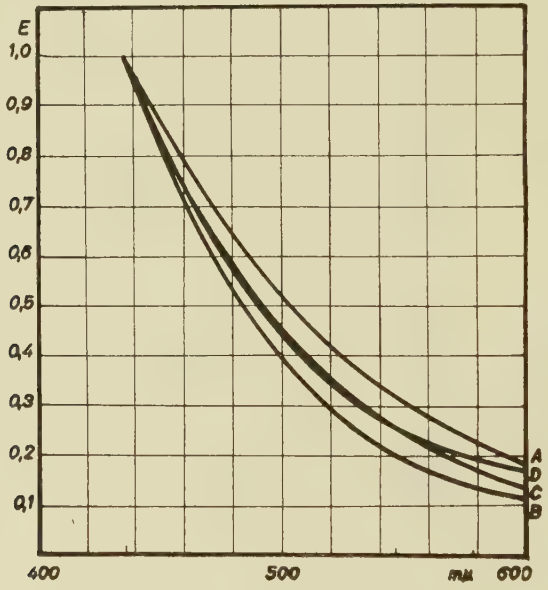

Fig. 5.
Verschiedene Rohzucker und ein Stammerglas.

und ε_{578} durch den Wert ε_{436} dividiert. In letzterer Darstellungsart zeigt Figur 5 (A) den blaustichigsten (Nr. 46) und (B) den gelbstichigsten (Nr. 31) gemessenen Rohzucker, ferner (C) die mittlere Farbe eines Rohzuckers und zum Vergleich (D) die Farbe eines Stammerglases (gemittelt aus Messungen der im Institut aufbewahrten Normalgläser).

Statt den Farbton in einer Figur oder Tabelle darzustellen, strebt man auch an, ihn mit einer Zahl auszudrücken, was natürlich nur annähernd möglich ist. Am einfachsten erreicht man das durch Angabe des Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten bei zwei Wellenlängen, die möglichst weit voneinander entfernt sind, also z. B. $\varepsilon_{436}/\varepsilon_{578}$.

Dieses Verhältnis ist auch in der Tabelle angegeben. Es schwankt zwischen 7,8 (Nr. 31) und 4,4 (Nr. 46) und beträgt im Mittel 6,3. Beim Stammerglas beträgt es 5,5. Eine Abhängigkeit des Farbtons von der Farbmenge oder von der Menge der sonstigen Verunreinigungen (Asche) oder der Herstellung (I- oder II-Produkt) ist nicht vorhanden. H. Lundén gibt an, daß Zucker mit kleinem Absorptionsverhältnis sogenannte „Amethystfarbe" enthalten und weniger gut sind, als solche mit großem Absorptionsverhältnis.

Die Spalte „Trübung" der Tabelle gibt die Differenz von ε der klaren und der trüben Lösung, also die durch Filtration entfernte Trübung an. Wie bei der Farbe, so sind sich auch bei der Trübung die Werte für 546 und 578 $m\mu$ allgemein sehr ähnlich, weil sie im Spektrum nah benachbart sind. Bei den meisten der Zucker ist auch der Wert für 436 $m\mu$ den beiden ähnlich, d. h. die abfiltrierte Trübung war nahezu grau. Es kommen aber gelegentlich Abweichungen vom grauen Charakter der Trübung vor.

Die Gesamttrübung drückt man für rohe Vergleiche am besten als Mittel von $T = \varepsilon_{trübe} - \varepsilon_{klar}$ in allen Spektralbereichen aus, in diesem Fall am besten als $(T_{578} + T_{546} + 2\,T_{436})/4$. Die Trübung im Blauen ist in der Mittelungsformel zweimal vorhanden, damit kurze und lange Wellenlängen besser im Gleichgewicht stehen. Diese mittlere Trübung schwankt, wie die Tabelle zeigt, bei den untersuchten Zuckern zwischen 0,015 (Nr. 22) und 0,771 (Nr. 4). Sie beträgt im Mittel 0,113.

Wie sich aus der Tabelle ergibt, sind höhere Trübungen bei dunkleren Zuckern häufiger anzutreffen. Die Zucker Nr. 28, 29 und 37 zeigen aber, daß auch helle Produkte gelegentlich starke Trübung enthalten können, und Zucker Nr. 1 wieder enthält für seine extrem hohe Farbe relativ wenig Trübung.

9. Anwendbarkeit der Spektraluntersuchung in der Zuckerindustrie.

Die meisten Untersuchungen, die bisher über die Farbe von Zuckerprodukten angestellt worden sind, haben nur die Einflüsse der Fabrikationsmethoden auf die Farbmenge zum Gegenstand. Es liegt darüber reiches Erfahrungsmaterial vor, teils aus dauernden Beobachtungen in der Praxis, teils aus besonderen Forschungsarbeiten. Ohne Zweifel hat sich die vorhandene Kenntnis über die Farbvorgänge bei der praktischen Zuckerherstellung nützlich ausgewirkt.

Es wird aber kaum möglich sein, das Problem der Farbe viel weiter beherrschen zu lernen, wenn man nicht, nachdem genügende Kenntnis über

die einfachsten Zusammenhänge besteht, zu verfeinerten Meßmethoden greift. Für solche Methoden ist die Farbmenge kein ausreichender Begriff, sondern es muß auch der Farbton erfaßt werden. Daß diese Forderung, die schon lange von einigen Autoren vertreten wird, nicht nur theoretischen Sinn hat, muß wohl jeder Praktiker bestätigen. So ist es z. B. eine Erfahrungstatsache, daß im allgemeinen ein rotstichiger Saft bei der weiteren Verarbeitung bis zur Füllmasse eine erheblich stärkere Farbzunahme zeigt, als ein gleich heller normal gefärbter Saft. Diese Tatsache ist allgemein bekannt, weil sie überaus augenfällig ist, und es keines besonderen Meßverfahrens bedarf, sie festzustellen. Sie läßt vermuten, daß bei gründlicher systematischer Untersuchung der Absorptionsspektren von unter verschiedenen Herstellungsbedingungen entstandenen Produkten weitere, weniger augenscheinliche Gesetzmäßigkeiten zutage treten, deren Kenntnis für die Zuckerindustrie wichtig ist.

Einen Versuch in dieser Richtung hat H. Lundén in seinen Arbeiten unternommen, indem er auf Grund spektralanalytischer Untersuchungen die Farbstoffe zunächst in drei Klassen — Alte Farbe, Amethystfarbe und Karamelfarbe — einteilte und dann die Eigenschaften jeder dieser Klassen in einzelnen Fabrikationsphasen untersuchte und ihre Auswirkung auf den Geschmack des Endproduktes prüfte. Ob seine Untersuchungsmethoden ausreichend waren, um solche Schlüsse zu rechtfertigen, muß allerdings bezweifelt werden. O. Spengler und E. Landt[25]) wiesen auf die ungenügende Genauigkeit seines Spektralphotometers hin und machten den Einwand, daß es nach den von ihm beschriebenen Beobachtungen möglich sei, daß die „Amethystfarbe" durch eine graue Trübung vorgetäuscht werde.

Auch andere Fachleute haben die Wichtigkeit des Farbtons erkannt und bedienen sich zum Teil ausgezeichnet arbeitender Spektralphotometer. Wenn trotzdem noch nicht viel Ergebnisse in der Literatur vorliegen, so liegt das daran, daß zu systematischen Untersuchungen wegen der Vielheit der Varianten, die schon durch die vermutlich große Zahl der farbbildenden Stoffe in Zuckerprodukten bedingt ist, eine große Anzahl von Messungen notwendig ist.

Die Versuche mit dem neuen Kolorimeter haben gezeigt, daß es sehr einfach, schnell und zuverlässig arbeitet. Auch die damit geprüften allgemeinen Meßmethoden sind für Massenuntersuchungen geeignet. Dabei ist die Genauigkeit des Instrumentes und der Meßmethoden (wenn sie je nach dem Ziel der besonderen Arbeiten zweckmäßig modifiziert werden)

[25]) Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. Techn. T. 77 (1927) S. 249.

genügend groß, um die Unterschiede im Farbton von Zuckerprodukten deutlich anzuzeigen.

Es besteht somit die Ansicht, daß planvolle Anwendung dieser Meßweise bei Fabrikversuchen zur Erweiterung unserer Kenntnis über die Farbvorgänge in der Zuckerindustrie beitragen wird.

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Physikalischen Abteilung des Instituts für Zucker-Industrie ausgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. E. Landt für die Anregung zu dieser Arbeit danken und für die Förderung, die sie durch sein reges Interesse und seine langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Zuckerfarbmessung erfuhr. Herrn Dr. h. c. W. Bechstein, Chefkonstrukteur der Firma Franz Schmidt & Haensch, Berlin S 42, die das neue Instrument herstellt und vertreibt, bin ich für zahlreiche Anregungen und Hinweise, die zur Konstruktion des Strahlenganges führten, und für die Berücksichtigung meiner Wünsche bei der technischen Konstruktion des Apparates dankbar.

Lebenslauf.

Am 25. Mai 1910 wurde ich in Windhuk, Deutsch-Südwestafrika, als Sohn des Polizeiwachtmeisters Emil Hirschmüller geboren. Kurz vor Ausbruch des Krieges zogen meine Eltern nach Berlin. Ich besuchte die Oberrealschule in Berlin-Mariendorf und bestand 1930 das Abiturium. Danach arbeitete ich als Volontär im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung. Ostern 1931 begann ich das Studium der Chemie an der Friedrich-Wilhelms-Universität. Meine Lehrer waren die Herren Professoren Binz, Bodenstein, Brigl, Dessoir, Eitel, Gehrke, Lehmann, Nernst, Wehnelt. Seit Oktober 1937 bin ich im Institut für Zucker-Industrie als Assistent angestellt.